

Number of Countries: 008 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 61667	A	19821006	EP 82102266	A	19820319	198241 B
DE 3111648	A	19821007				198241
JP 57167353	A	19821015				198247
US 4514226	A	19850430	US 82356729	A	19820310	198520
EP 61667	B	19850828				198535
DE 3265725	G	19851003				198541
JP 3185074	A	19910813	JP 82330977	A	19820319	199138
JP 92049584	B	19920811	JP 8243010	A	19820319	199236
JP 93002709	B	19930113	JP 8243010	A	19820319	199305
			JP 90330977	A	19820319	

Priority Applications (No Type Date): DE 3111648 A 19810325

Cited Patents: DE 2147759; DE 2438497; EP 18567; FR 2153417; FR 2207213; FR 2281407

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 61667	A	G	19		
----------	---	---	----	--	--

Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI

EP 61667	B	G			
----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI

JP 92049584	B	7	C09B-029/42	Based on patent JP 57167353
-------------	---	---	-------------	-----------------------------

JP 93002709	B	8	C09B-029/42	Div ex application JP 8243010
-------------	---	---	-------------	-------------------------------

Based on patent JP 3185074

Abstract (Basic): EP 61667 A ✓

In a process for colouring coating materials, organic solvents and mineral oil prods., the dye is of formula (I), where X is H, Cl, Br, Me or OMe; Y is H, Cl or Br; B is H or C1-C3 alkyl; T is H, CN, COR, or COR4; R is OR1 or NR1R2; R1-3 are each 1-18C alk(en)yl, 4-9C alkoxy, or -aryloxy-alkyl, 9-11C aralkoxyalkyl, 7-11C aralkyl, 4-13C acyloxyalkyl, 6-14C alkoxycarbonyl oxyalkyl, C4-C9 dialkylamino alkyl, or 6-12C alkylamino carbonyloxy alkyl; R3 may also be H; and R4 is 1-3C alkyl; with the proviso that R1-R3 together have 10-36 C atoms and 0-2 ether O atoms. (I) are very soluble in a wide range of solvents; the solubility in protic-polar and aprotic-nonpolar solvents is 10-15 times that of comparable pyridone dyes. For a metal-free dye, the light-fastness is very good. (I) can also replace the usual pigments in printing colours, when finishing and dispersion become unnecessary.

Derwent Class: A60; E21; G02; H07

International Patent Class (Main): C09B-029/42

International Patent Class (Additional): C08L-067/02; C09B-029/01;

C09B-067/22; C09D-007/12; C09D-011/02; C10J-001/24; C10M-001/40;

D06N-003/00

?map anpry temp

1 Select Statement(s), 1 Search Term(s)

Serial#TD331

?exs

Executing TD331

S2	1	AN=DE 3111648
----	---	---------------

?s s2 not s1

1	S2
---	----

1	S1
---	----

S3	0	S2 NOT S1
----	---	-----------

?s pn=(jp 11131000 or jp 99131000) or an=99jp-131000

1	PN=JP 11131000
---	----------------

0	PN=JP 99131000
---	----------------

0	AN=99JP-131000
---	----------------

S4	1	PN=(JP 11131000 OR JP 99131000) OR AN=99JP-131000
----	---	---

?t 4/7

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 82102266.2

⑤① Int. Cl.³: **C 10 J 1/24**

⑱ Anmeldetag: 19.03.82

C 10 M 1/40, C 09 B 29/42
C 09 D 11/02

⑳ Priorität: 25.03.81 DE 3111648

⑦① Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

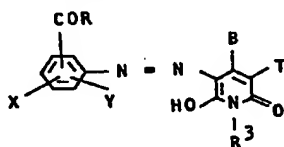
㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.10.82 Patentblatt 82/40

⑦② Erfinder: Loeffler, Hermann
Haydnstrasse 23
D-6720 Speyer(DE)

㉒ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

⑤④ Verfahren zum Färben von Belagmassen, organischen Lösungsmitteln und Mineralölprodukten und neue Farbstoffe.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Belagmassen, organischen Lösungsmitteln und Mineralölprodukten, der dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Farbstoffe Verbindungen der allgemeinen Formel I



wobei

R¹ und R²
R¹, R² und R³

gleich oder verschieden sein können, unabhängig voneinander C₁- bis C₁₈-Alkyl oder -Alkenyl, C₄- bis C₈-Alkoxy- oder Aryloxyalkyl, C₆- bis C₁₁-Aralkoxyalkyl, C₇- bis C₁₁-Aralkyl, C₂- bis C₁₃-Acyloxyalkyl, C₆- bis C₁₄-Alkoxycarbonyloxyalkyl, C₆- bis C₁₂-Alkylaminocarbonyloxyalkyl oder C₄- bis C₈-Dialkylaminoalkyl, zusätzlich Wasserstoff und C₁- bis C₃-Alkyl bedeuten mit der Maßgabe, daß die Summe der C-Atome der Reste R¹ bis R³ 10 bis 36 und die Summe der darin enthaltenen Äther-Sauerstoffe 0 bis 2 beträgt.

R³
R⁴

verwendet, in der

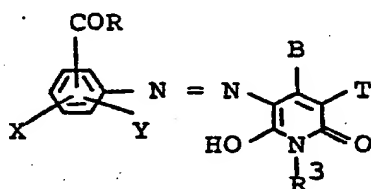
X Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy,
Y Wasserstoff, Chlor oder Brom,
B Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl,
T Wasserstoff, Cyan, eine Gruppe COR oder COR⁴,
R OR¹ oder



EP 0 061 667 A1

Verfahren zum Färben von Belagmassen, organischen Lösungsmitteln und Mineralölprodukten und neue Farbstoffe

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Belagmassen, organischen Lösungsmitteln und Mineralölprodukten, der dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Farbstoffe Verbindungen der allgemeinen Formel I



verwendet, in der

X Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy,

Y Wasserstoff, Chlor oder Brom,

B Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl,

T Wasserstoff, Cyan, eine Gruppe COR oder COR⁴,

R OR¹ oder N $\begin{matrix} \diagup R^1 \\ \diagdown R^2 \end{matrix}$, wobei R¹ und R² gleich oder verschieden

sein können,

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander C₁- bis C₁₈-Alkyl oder -Alkenyl, C₄- bis C₉-Alkoxy- oder Aryloxyalkyl, C₉- bis C₁₁-Aralkoxyalkyl, C₇- bis C₁₁-Aralkyl, C₄- bis C₁₃-Acyloxyalkyl, C₆- bis C₁₄-Alkoxy-carbonyloxyalkyl, C₆- bis C₁₂-Alkylaminocarbonyloxyalkyl oder C₄- bis C₉-Dialkylaminoalkyl,

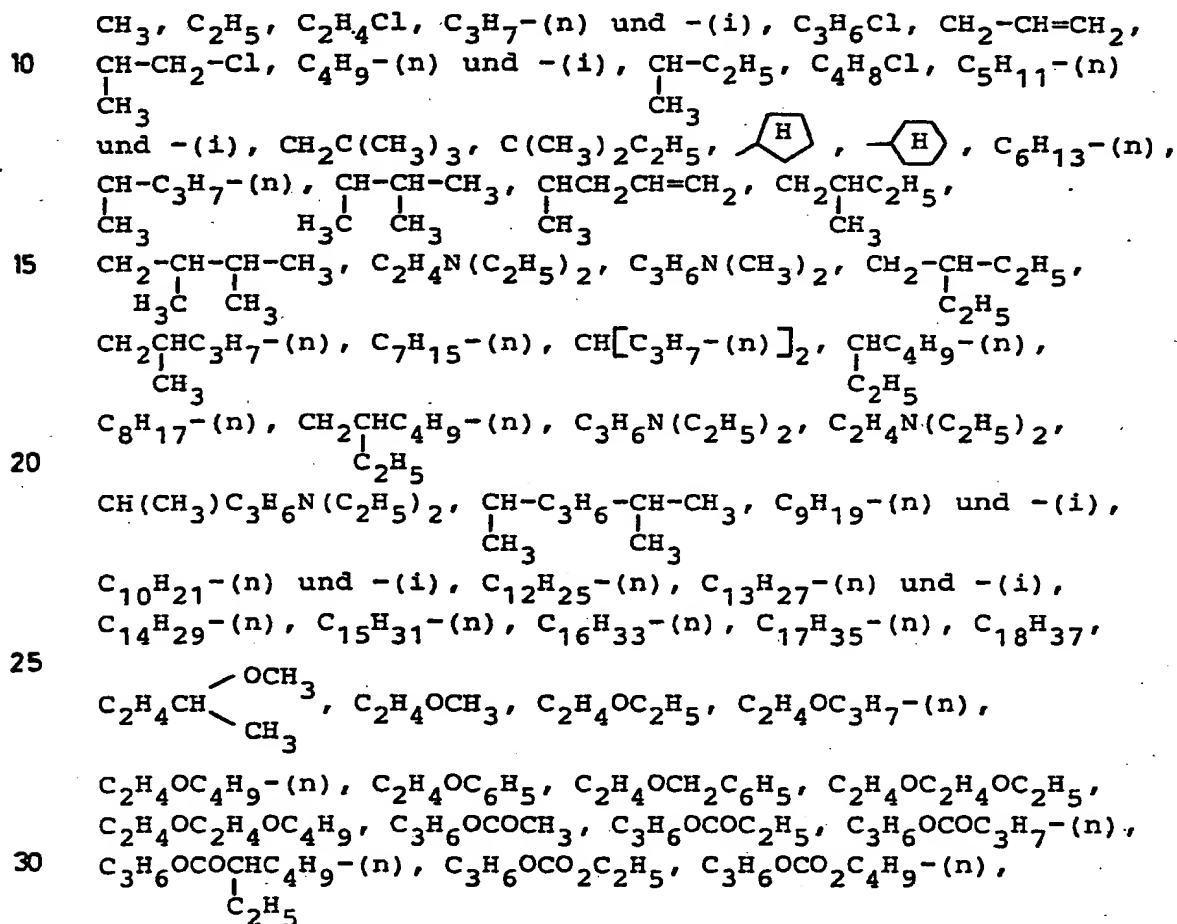
R³ zusätzlich Wasserstoff und

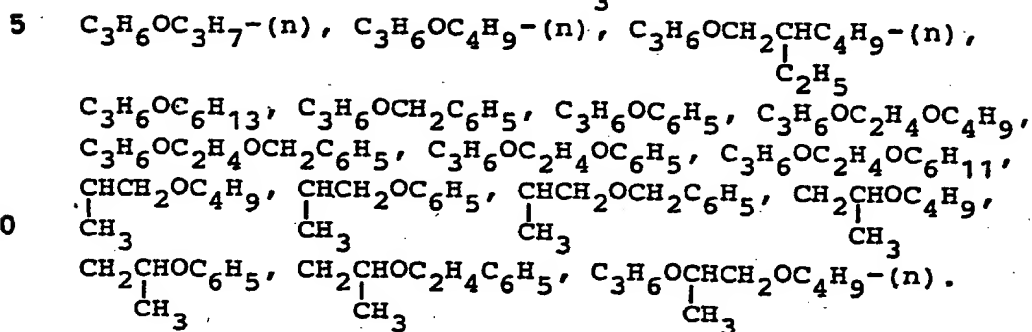
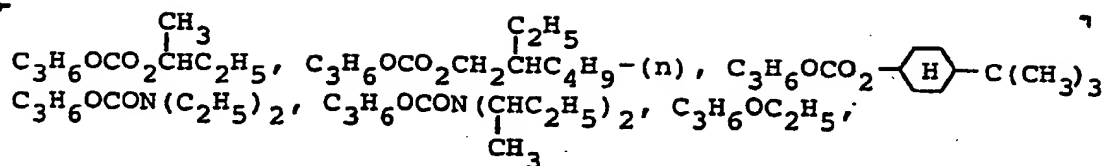
R⁴ C₁- bis C₃-Alkyl bedeuten mit der Maßgabe, daß die Summe der C-Atome der Reste R¹ bis R³ 10 bis 36 und

die Summe der darin enthaltenen Äther-Sauerstoffe
0 bis 2 beträgt.

5 Reste B sind neben Wasserstoff Ethyl oder Propyl und vorzugsweise Methyl.

Reste R¹, R² und R³ sind im einzelnen beispielsweise:

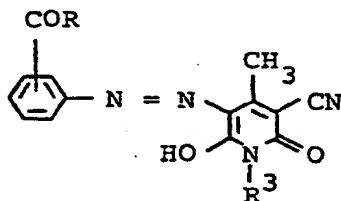




15 Der Rest COR^4 ist vorzugsweise CH_3CO .

Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen der Formel II

20



25

in der R und R^3 die angegebene Bedeutung haben.

Vorzugsweise haben die Reste R und R^3 zusammen 14 bis 36 C-Atome und insbesondere 16 bis 28 C-Atome, und enthalten zusammen keinen oder nur einen Äther-Sauerstoff. Vorzugsweise ist weiterhin R der längerkettige Rest und R entspricht zudem vorzugsweise der Formel

35

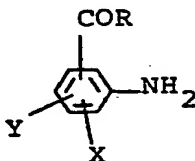
$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}^2 \end{array}$$
 Einzelne bevorzugte Reste R sind z. B.:

- 5 CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 -(n) und -(i), C_4H_9 -(n) und -(i), C_5H_{11} -(n) und -(i), $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, C_6H_{13} , C_8H_{17} -(n), $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$ -(n), C_9H_{19} -(i), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ -(i), $-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ -(i), $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ -(n), $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ -(n), $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ -(n), $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ -(n), $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ -(n), $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$ -(n), $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_4\text{H}_9$ und $\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_6\text{H}_5$.
- 10

Für R^3 sind bevorzugt:

- 15 CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 -(n) und -(i), C_4H_9 -(n) und -(i), $-\text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_{13} -(n), $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$ -(n), $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ -(n), $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ -(n), $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ -(n), $\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$ -(n), $\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_{13}\text{H}_{27}$ -(n), $\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$.
- 20

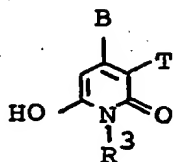
- 25 Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I kann man eine Diazoverbindung von Aminen der Formel



30

35

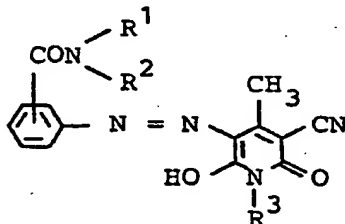
mit Kupplungskomponenten der Formel



10 nach an sich bekannten Methoden umsetzen.

15 Von besonderem Interesse für den angegebenen Verwendungsbereich sind Farbstoffmischungen von Farbstoffen der Formel II, hergestellt durch Vermengung der Einzelindividuen oder durch Mischkupplung, wobei die Komponentengemische bereits bei deren Synthese durch Verwendung von Alkohol- bzw. Aminmischungen erhalten werden können.

20 Die Erfindung betrifft weiterhin die besonders wertvollen neuen Farbstoffe der Formel III



30 bei denen die Reste R¹ bis R³ zusammen aus mehr als 14 C-Atomen bestehen.

Ein Teil der Verbindungen der Formel I ist zum Färben und Bedrucken von Polyestermaterialien oder von Gemischen aus Polyester- und Baumwollmaterialien bekannt.

5 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Verbindungen der Formel I außerordentlich hohe Löslichkeiten in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln haben und daß sie somit als Farbmittel dafür sowie für Oberflächenbeläge und Mineralölprodukte geeignet sind. Hervorzuheben ist die für metallfreie Verbindungen sehr gute
10 Lichtehtheit in diesen Medien.

Gegenüber den vergleichbaren Pyridonfarbstoffen für diesen Anwendungsbereich haben die Farbstoffe der Formel I und
15 insbesondere der Formel III eine bis zum Faktor 10 bis 15 erhöhte Löslichkeit in protisch-polaren und aprotisch-unpolaren organischen Lösungsmitteln, wodurch die Verwendung eines einzelnen Farbstoffes für beide Medien möglich wird.

20 Darüberhinaus lassen sich die Farbstoffe der Formel I durch Wahl der Reste R bis R^4 und vorzugsweise R^1 bis R^3 in ihrer Löslichkeit entweder gezielt auf den Hauptanwendungsbereich oder aber für universelle Anwendung, d. h. hohe Löslichkeit in vielen gebräuchlichen Medien, abstimmen.
25

Insbesondere die Farbstoffe der allgemeinen Formel III erfüllen diese Anforderung.

30

35



Als Lösungsmittel kommen insbesondere Toluol, Xylol, Ester, Ketone, Glykole, Glykoläther und Alkohole, im einzelnen beispielsweise Essigsäureäthylester, Essigsäurebutylester, Essigsäuremethoxy-äthylester, Aceton, 5 Methyläthylketon, Methylglykol, Methyl diglykol, Butyl diglykol, Äthanol, Propanol, Butanol, Phthalsäurebutylester oder Phthalsäureäthylhexylester in Betracht.

10 In Druckfarben können die Verbindungen der Formel I die üblicherweise verwendeten Pigmente ersetzen. Hierbei ergeben sich große Vorteile durch den Wegfall der bei Pigmenten notwendigen Finishoperationen und der Dispergierung. Die erzielbaren Echtheiten liegen auf mit den üblichen Pigmenten vergleichbarem Niveau.

15 Einzelheiten der Herstellung und der Verwendung können den Beispielen entnommen werden, in den sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

20

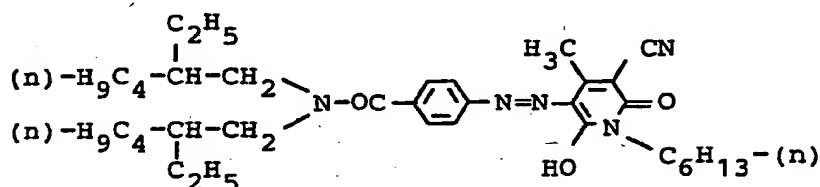
Beispiel 1

25 34,6 Teile p-Aminobenzoesäure-N,N-bis-2'-(äthyl)-hexylamid werden in 85 Raumteilen 36 %iger Salzsäure bei 5 - 10 °C verrührt und tropfenweise mit 30 Raumteilen einer 3,33 normalen wäßrigen Natriumnitritlösung versetzt. Nach ein-
30 stündigem Rühren bei 10 - 15 °C und Überschuß an salpetriger Säure gibt man das Diazotiergemisch auf 500 Teile Wasser und setzt Amidosulfonsäure zu, bis der Überschuß an diazotierendem Agens beseitigt ist.

35

Zur so erhaltenen Diazomischung läßt man die Lösung aus 24 Teilen 1-(n)-Hexyl-2-hydroxy-3-cyan-4-methyl-pyridon-6 in 200 Raumteilen Wasser von 50 °C und 6 Raumteilen 50 %iger Natronlauge zulaufen und rührt bei 25 - 35 °C nach bis die Diazoniumverbindung verbraucht ist. Der inzwischen durchkristallisierte grüngelbe Farbstoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50 °C i. V. getrocknet:

Der so erhaltene Farbstoff der Formel



Fp. 82 - 83 °C (a. Äthanol 80 %)

löst sich hervorragend in organischen Lösungsmitteln wie Äthanol, Äthylacetat, Methyläthylketon, Äthylglykol, Toluol und sogar Testbenzin mit grünstichig gelber Farbe und zeigt in Belagmassen sehr gute Lichtechtheit.

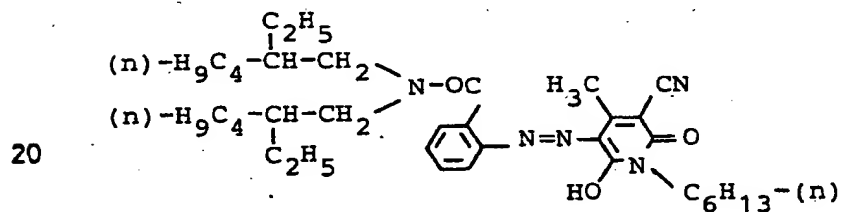
Löst man 0,6 Teile dieses Farbstoffes in einem Gemisch aus 15 Teilen Collodiumwolle, 8 Teilen n-Butanol, 4 Teilen Phthalsäure-äthyl-hexylester, 4 Teilen Phthalsäure-dibutylester, 35 Teilen Äthylglykol und 34 Teilen Toluol und bedruckt mit der erhaltenen Lösung weißes Papier, so erhält man nach dem Trocknen einen grünstichig gelben Druck mit guter Lichtechtheit.



Beispiel 2

34,6 Teile Anthranilsäure-N,N-bis-2-(Äthyl)-hexylamid werden in 200 Teilen Toluol gelöst und durch Zugabe von 140
 5 Teilen Eis gekühlt. Dem gut gerührten Gemisch setzt man 30 Raumteile 36 %ige Salzsäure und in Portionen 30 Raumteile einer 3,33-normalen wäßrigen Natriumnitritlösung zu und rührt 30 Minuten bei 5 - 10 °C nach. Danach wird durch Zugabe von geringen Mengen Amidosulfonsäure die
 10 überschüssige salpetrige Säure zerstört. Dann gibt man 24 Teile fein gepulvertes 1-(n)-Hexyl-2-hydroxy-3-cyan-4-methyl-pyridon-6 zu. Nach beendeter Kupplung wird die unten sitzende wäßrige Phase von der den gelbgrünen Farbstoff der Formel

15



Fp. = 76 - 78 °C

(a. CH₃OH 90 %)

25

enthaltenden Toluollösung abgetrennt.

30

35

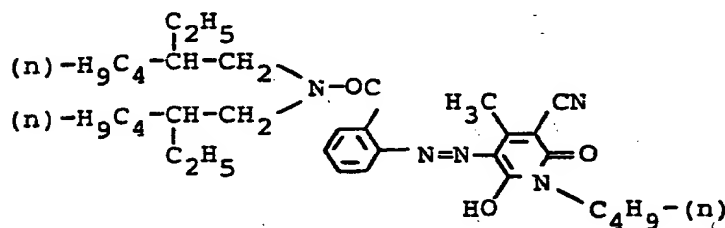
Man befreit die Toluollösung durch mehrfaches Ausrühren mit alkalischem Wasser von gegebenenfalls vorhandener überschüssiger Kupplungskomponente und durch kurze Destillation von Wasserresten. Bei dieser Operation kann die Lösung gleichzeitig auf die gewünschte Konzentration von 300 g Farbstoff/l eingestellt werden.

Beim Vermischen mit 12 000 000 Teilen Heizöl wird dieses gelb gekennzeichnet.

Beispiel 3

Nach den Angaben des Beispiels 1 werden 34,6 Teile Anthranilsäure-N,N-bis-2-(äthyl)-hexyl-amid auf 21 Teile 1-(n)-Butyl-2-hydroxy-3-cyan-4-methyl-pyridon-6 gekuppelt.

5 Teile des erhaltenen Farbstoffes der Formel

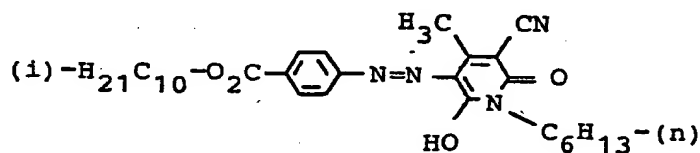


Fp. = 77 - 78 °C
(aus CH₃OH 90 %)

werden in einem Gemisch aus 10 Teilen eines Styrol-Maleinsäureester-Harzes als Bindemittel, 65 Teilen Äthanol, 10 Teilen Propanol und 10 Teilen Äthylglykol gelöst. Man erhält so eine gelbe Tinte auf Alkohol-Basis für Schreib-
5 geräte.

Beispiel 4

10 Durch Kombination von 27,7 Teilen 4-Aminobenzoesäure-(i)-decylester mit 23,5 Teilen 1-(n)-Hexyl-2-hydroxy-3-cyan-4-methyl-pyridon-6 nach den Angaben des Beispiels 1 wird ein grünstichiges Gelb der Formel



20 Fp. = 113 - 114 °C
(a. Äthanol)

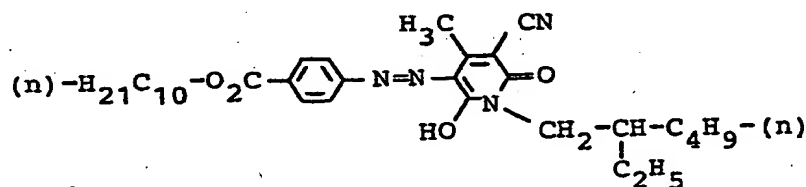
erhalten.

25 6 Teile dieses Farbstoffes werden in einem Gemisch aus 37 Teilen Äthylacetat, 37 Teilen Methyläthylketon und 20 Teilen eines Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisates (als Bindemittel) gelöst. Man erhält einen Lack, der auf
30 Aluminiumfolie grünstichige Gelbtöne ergibt.

Beispiel 5

- 27,7 Teile p-Aminobenzoesäure-(n)-decylester liefern mit
 26,5 Teilen 1-(2 -Äthyl)-hexyl-2-hydroxy-3-cyan-4-methyl-
 5 pyridon-6 analog Beispiel 2
 eine grünstichig gelbe Toluollösung die 270 g/l des Farb-
 stoffes der Formel

10



15

Fp. = 63 - 64 °C
 (aus CH₃OH)

enthält.

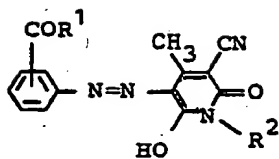
- 20 21 Teile dieser konzentrierten Lösung werden in einem Ge-
 misch aus 69 Teilen Toluol und 10 Teilen eines Styrol-
 Maleinsäureester-Harzes gelöst. Man erhält so ein Gemisch,
 das als Tinte für Filzschreiber geeignet ist.
- 25 Die in den folgenden Tabellen durch Angabe der Substituen-
 ten bezeichneten Farbstoffe können analog den angegebenen
 Methoden hergestellt und verwendet werden.


30

35





BAD ORIGINAL

5



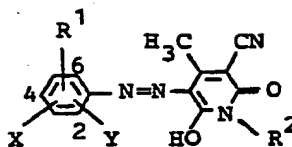
Bsp.	R ¹	R ²	Lösungsfarbe
10	6	$\text{P-N}(\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\text{C}_4\text{H}_9-(n)$ grüngelb
	7	$\text{O-N}(\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	C_6H_{13} "
15	8	"	CH_3 "
	9	"	 "
20	10	$\text{P-N}(\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	" "
	11	"	$\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}_4\text{H}_9$ "
25	12	$\text{O-N}(\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	" "
	13	$\text{P-N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	" "
30	14	$\text{O-N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	" "
	15	"	$\text{C}_6\text{H}_{13}-(n)$ "
35	16	$\text{P-N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	" "

Bsp.	R ¹	R ²	Lösungsfarbe
17	$\text{O-N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(n)$	grüngelb
18	"	$\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	"
19	$\text{O-N}(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_4\text{H}_9$	"
20	$\text{P-N}(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5)_2$	"	"
21	$\text{P-N}(\text{C}_6\text{H}_{11})-\text{C}_2\text{H}_5$	"	"
22	$\text{P-N}(\text{C}_4\text{H}_9-(n))-\text{C}_2\text{H}_5$	"	"
23	$\text{P-N}(\text{C}_3\text{H}_6-(n))-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	"	"
24	$\text{m-N}(\text{C}_3\text{H}_6-(n))-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$	"	"
25	$\text{p-OC}_{10}\text{H}_{21}-(i)$	$\text{C}_4\text{H}_9-(n)$	"
26	$\text{p-OC}_{10}\text{H}_{21}-(i)$	$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_4\text{H}_9-(n)$	"
27	$\text{O-OC}_{10}\text{H}_{21}-(i)$	$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_4\text{H}_9-(n)$	"

	Bsp.	R ¹	R ²	Lösungsfarbe
5	28	p-OC ₁₀ H ₂₁ -(1)	C ₃ H ₆ -O-CH ₂ - 	grüngelb
	29	o-OC ₁₀ H ₂₁ -(1)	"	"
10	30	"	C ₃ H ₆ -O-C ₂ H ₄ -O- 	"
	31	m-OC ₁₀ H ₂₁ -(1)	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9-(n) \end{array}$	"
15	32	p-OC ₁₃ H ₂₇ -(1)	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9-(n) \end{array}$	"
	33	o-OC ₁₃ H ₂₇ -(1)	"	"
20	34	p-OC ₁₃ H ₂₇ -(1)	C ₃ H ₆ -O-CH ₂ - 	"
	35	"	C ₃ H ₆ -O-C ₂ H ₄ -O- 	"
25	36	$\begin{array}{c} \text{p-CH}_2-\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9-(n) \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9-(n) \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	"

30

35



10

Bsp.	R ¹	R ²	X	Y	Lösungsfarbe
37	P-N(C ₄ H ₉) ₂	$\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}_4\text{H}_9-(n)$	2-Br	6-Br	grüngelb
15	38	O-N(C ₄ H ₉) ₂	"	"	"
39	"	"	4-Br	6-Br	"
20	40	P-OC ₁₀ H ₂₁ -(1)	"	"	"
41	O-OC ₁₀ H ₂₁ -(1)	"	H	"	"

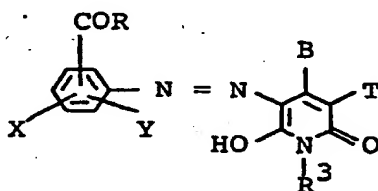
25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Belagmassen, organischen Lösungsmitteln und Mineralölprodukten, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Farbstoffe Verbindungen der allgemeinen
Formel I



verwendet, in der

X Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy,

Y Wasserstoff, Chlor oder Brom;

B Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl,

T Wasserstoff, Cyan, eine Gruppe COR oder COR⁴,

R OR¹ oder N $\begin{matrix} \diagup R^1 \\ \diagdown R^2 \end{matrix}$, wobei R¹ und R² gleich oder verschieden

sein können,

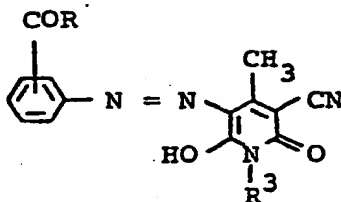
R¹, R² und R³ unabhängig voneinander C₁- bis C₁₈-Alkyl
oder -Alkenyl, C₄- bis C₉-Alkoxy- oder Aryloxyalkyl,
C₉- bis C₁₁-Aralkoxyalkyl, C₇- bis C₁₁-Aralkyl, C₄-
bis C₁₃-Acyloxyalkyl, C₆- bis C₁₄-Alkoxycarbonyloxy-
alkyl, C₆- bis C₁₂-Alkylaminocarbonyloxyalkyl oder C₄-
bis C₉-Dialkylaminoalkyl,

R³ zusätzlich Wasserstoff und

R⁴ C₁- bis C₃-Alkyl bedeuten mit der Maßgabe, daß die
Summe der C-Atome der Reste R¹ bis R³ 10 bis 36 und
die Summe der darin enthaltenen Äther-Sauerstoffe
0 bis 2 beträgt.

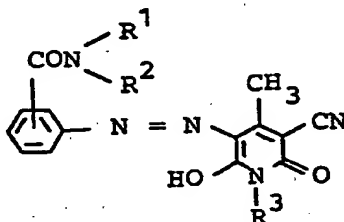


2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel



10 verwendet, in der R und R³ die angegebene Bedeutung haben.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel



25 verwendet, in der R¹, R² und R³ die angegebene Bedeutung und zusammen mehr als 14 C-Atome haben.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen verwendet, bei denen die Reste R¹ und R² Alkylgruppen mit 4 bis 13, vorzugsweise 4 bis 8 C-Atomen, sind.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen verwendet, bei denen der Rest R³ Alkyl mit 1 bis 13 C-Atomen ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0061667

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 2266

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	FR-A-2 207 213 (CIBA-GEIGY) * Seite 2, Formel I; Seite 5, Zeile 33 - Seite 6, Zeile 8 *	1-5	C 10 J 1/24 C 10 M 1/40 C 09 B 29/42 C 09 D 11/02
Y	EP-A-0 018 567 (BASF) * Seite 1 *	1-5	
Y	FR-A-2 153 417 (CASSELLA) * Seite 1, Formel I, Seite 7, Absatz 3 * & DE - A - 2 147 759	1-5	
A	FR-A-2 281 407 (BAYER) * Seite 1, Formel I * & DE - A - 2 438 497	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 10 L 1/00 C 10 M 1/00 C 09 B 29/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-07-1982	Prüfer GREEN C.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist. D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			

Priority Applications (No Type Date): JP 94169759 A 19940721

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes
JP 8034933 A 7 C09B-067/22

Abstract (Basic): JP 8034933 A

A dye compsn. comprises one or more cpds. of formula (I) and (II), where X1 is H, halogen, cyano or nitro gp.; Y is H, halogen, phenyl-sulphonyloxy, amino-sulphonyloxy, opt. having 1-4 C alkyl, 1-4 C alkoxy 1-4 C alkoxy 1-4 C alkoxy carbonyl, 1-8 C alkyl-aminosulphonyl, 1-8 C alkyl amino-carbonyl, nitro, 1-4 C alkoxy- carbonyl opt. having 5 member or 6 member cycloalkyl contg. 1 oxygen atom., or phenoxy 1-4 C alkoxy carbonyl; R1 is H, 1-8 C alkyl or amino opt. having phenyl; R2 is 1-4 C alkyl, 1-4 C alkoxy or phenyl.

USE - The dye compsn. is useful for dyeing a hydrophobic material, e.g. polyester fibre or a mixed woven fabric of such fibres.

ADVANTAGE - The dye compsn. has good build-up, levelling, and reproducibility. The dyed material has good light resistance.

Dwg.0/0

Derwent Class: A60; E21; E23; F06

International Patent Class (Main): C09B-067/22

International Patent Class (Additional): D06P-003/54

?map anpryy temp s7

1 Select Statement(s), 1 Search Term(s)

Serial#TD333

?exs

Executing TD333

S8 1 AN=JP 94169759

?s s8 not s7

1 S8

1 S7

S9 0 S8 NOT S7

?s pn=(jp 6059510 or jp 94059510) or an=94jp-059510

1 PN=JP 6059510

0 PN=JP 94059510

0 AN=94JP-059510

S10 1 PN=(JP 6059510 OR JP 94059510) OR AN=94JP-059510

?t 10/7

10/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009832454 **Image available**

WPI Acc No: 1994-112310/199414

Colourant for piece dyeing-type yellow colour toner - comprises a 3-cyano-5-azo-6-hydroxy (delta-valerolactam) derivs.

Patent Assignee: MITSUI TOATSU CHEM INC (MITK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6059510	A	19940304	JP 92212618	A	19920810	199414 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92212618 A 19920810

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes
JP 6059510 A 9 G03G-009/09

Abstract (Basic): JP 6059510 A

Colourant for piece dyeing-type yellow colour toner is of formula (I) In (I) R1 is H or alkyl gp. R2 is H opt. substd. alkyl, cycloalkyl

gp. allyl gp. or opt. substd. phenyl gp. and Ar is opt. substd. phenyl gp.

The colour toner is coloured by using at least one kind of the colour of (I).

The colour toner is obtd. by colouring a toner resin by using the yellow colour of (I) and a non-ion or anion dispersing agent. The colouring density of the colour toner is 0.1-10 wt. %. The non-ion dispersing agent is polyoxyethylene alkyl ether-type, polyethylene glycol ether-type or dialkyl sulphosalicylate type agent. The anion dispersion agent is e.g. naphthalene formaline sulphonate condensation matter.

USE/ADVANTAGE - The transparent yellow image of high sharpness free from fogging can be obtd. The light proof property of the copied matter can be improved.

Dwg.-0/0

Derwent Class: A89; E21; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/09

International Patent Class (Additional): C09B-029/42

?map anpry temp s10

1 Select Statement(s), 1 Search Term(s)

Serial#TD334

?exs

Executing TD334

S11 1 AN=JP 92212618

?s s11 not s10

1 S11

1 S10

S12 0 S11 NOT S10

?s pn=de 2210168

S13 1 PN=DE 2210168

?t 13/7

13/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000977462

WPI Acc No: 1973-54735U/197338

Bromine-contg quinophthalone dyes - give fast yellow shades on polyesters

Patent Assignee: BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG (BADI)

Number of Countries: 007 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2210168	A					197338 B
BE 796205	A					197340
FR 2174888	A					197351
JP 48102130	A	19731222				197409
DD 103254	A	19740120				197413
GB 1413754	A	19751112				197546
CH 571556	A	19760115				197612

Priority Applications (No Type Date): DE 2210168 A 19720303

Abstract (Basic): DE 2210168 A

Dyes have formula: (where R1 is H, F, Cl, Me, OMe, Ph or alkylcarboxylamino; R2 is H, Cl or Me; R1 and R2 may together form a fused benzene ring; n is 0 - 2; X is OH or opt. substd. (cyclo)alkoxy or amino), and are prepd. by bromination of the corresp. cpd. where the Br atom is the 4-posn. on the quinoline gp. is replaced by H.

Derwent Class: A60; E23; F06

International Patent Class (Additional): C09B-025/00

?map anpry temp s13

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-34933

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/22	A			
	Z			
D 0 6 P 3/54	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-169759

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(22) 出願日 平成6年(1994)7月21日

(72) 発明者 勝田 修之

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 藪下 伸一

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 橋爪 修平

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

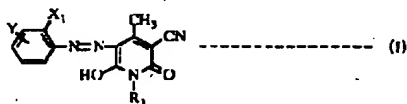
(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 染料組成物およびそれを用いる疎水性材料の着色方法

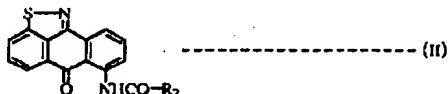
(57) 【要約】

【構成】下記一般式 (I) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種と、下記一般式 (I I) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種とを混合してなる染料組成物、さらに、下記一般式 (I I I) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種を混合してなる染料組成物、及びそれらを用いる疎水性材料の着色方法。

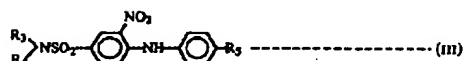
【化1】



【化2】



【化3】

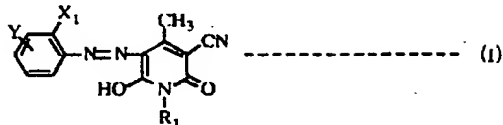


【効果】本発明の組成物は、染色において良好なビルドアップ性、均染性、再現性を有すると共に、高耐光な着色物が得られる組成物として有用である。

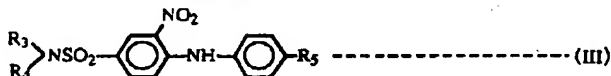
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I)

【化1】



〔式中、X₁ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表わし、Yは水素原子、ハロゲン原子、フェニルスルホニルオキシ基、C₁～C₄アルキル基で置換されていてもよいアミノスルホニルオキシ基、C₁～C₄アルコキシC₁～C₄アルコキシC₁～C₄アルコキシカルボニル基、C₁～C₆の直鎖若しくは分岐のアルキルアミノスルホニル基、C₁～C₆の直鎖若しくは分岐のアルキルアミノカルボニル基、ニトロ基、5員または6員の酸素原子を1個含むシクロアルキルで置換され*



〔式中、R₃及びR₄は、同一又は相異なり、水素原子、C₁～C₄アルキル基又はフェニル基を表わし、R₅は水素原子又はC₁～C₄アルコキシ基を表わす。〕で示される化合物群から選ばれる、少なくとも一種とを含有してなるニトロ系化合物含有組成物を、請求項1に記載の組成物に混合してなる染料組成物。

【請求項3】 前記一般式 (I) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種を99～1重量%と前記一般式 (II) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種を1～99重量%含有してなる請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 請求項2に記載の組成物において、請求項1に記載の組成物に対する前記一般式 (I I I) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種の配合重量比率が、1～50重量%である染料組成物。

【請求項5】 請求項1に記載の組成物を用いることを特徴とする疎水性材料の着色方法。

【請求項6】 請求項2に記載の組成物を用いることを特徴とする疎水性材料の着色方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ピリドン系化合物とイソチアゾールアンスロン系化合物との混合染料組成物、およびそれらにニトロ系化合物含有組成物をさらに混合してなる混合染料組成物、およびそれを用いる疎水性材料の着色方法に関する。更に詳しくは、本発明はポリエステル繊維またはその混交品などの疎水性繊維材料を経済的に高濃度にかつ高耐光染色するために黄色色素として有用な組成物およびその応用に関する。

【0002】

【従来の技術】 疎水性繊維材料を鮮明な黄色に染色また

*ていてもよいC₁～C₄アルコキシカルボニル基、又はフェノキシC₁～C₄アルコキシカルボニル基を表わし、R₁は水素原子、C₁～C₆の直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はフェニル基で置換されていてもよいアミノ基を表わす。〕で示される化合物群から選ばれる、少なくとも一種と、下記一般式 (II)

【化2】



〔式中、R₂は置換されていてもよいC₁～C₄アルキル基、C₁～C₄アルコキシ基又はフェニル基を表わす。〕で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種とを混合してなる染料組成物。

【請求項2】 下記一般式 (I I I)

【化3】

は染染する染料として、前記一般式 (I) で示される化合物は、例えば特公昭47-18549、同49-26108、同54-17773、特開昭54-6250、同58-57467、同58-149953号の各公報にピリドン系モノアゾ染料が開示されている。前記一般式 (II) で示される化合物は、例えば、特公昭44-21431号公報および特開昭48-73571号公報などに記載されている。前記一般式 (I I I) で示される化合物は、C. I. Disperse Yellow (シー、アイ、ジスバースイエロー) 42,86 などとして公知の化合物である。また、自動車内装材として多用されているポリエステル系繊維材料を高耐光染色することができる染料として種々の分散染料組成物が、特開昭59-51950号公報、同60-239577号公報などに開示されている。

【0003】

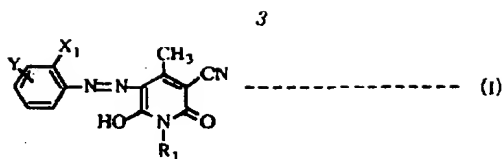
【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このようなピリドン系モノアゾ染料を汎用性の赤色染料及び／または青色染料を配合して染色すると、不均染などのトラブルがしばしば発生していた。特に黄色染料のみ染色条件下での安定性（以下、染浴安定性と言う）、均染性および耐光堅牢度が不十分であるため、染色バッチ間で色相差を生じたり、染色斑を生じたり、染色物が日光で変退色するなどの問題があった。

【0004】

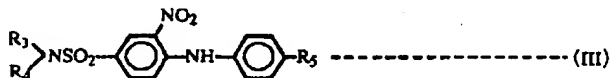
【課題を解決するための手段】 本発明者等は、これらの問題を解決するため鋭意検討の結果、本発明を完成するに至った。本発明は、下記一般式 (I)

【0005】

【化4】



【0006】〔式中、X₁ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表わし、Yは水素原子、ハロゲン原子、フェニルスルホニルオキシ基、C₁ ~ C₄ アルキル基で置換されていてもよいアミノスルホニルオキシ基、C₁ ~ C₄ アルコキシC₁ ~ C₄ アルコキシC₁ ~ C₄ アルコシカルボニル基、C₁ ~ C₄ の直鎖若しくは分岐のアルキルアミノスルホニル基、C₁ ~ C₄ の直鎖若しくは分岐のアルキルアミノカルボニル基、ニトロ基、5員または6員の酸素原子を1個含むシクロアルキルで置換されていてもよいC₁ ~ C₄ アルコシカルボニル基、又はフェノキシC₁ ~ C₄ アルコシカルボニル基を表わし、R₁ は水素原子、C₁ ~ C₄ の直鎖若しくは



【0010】〔式中、R₃ 及びR₅ は、同一又は相異なり、水素原子、C₁ ~ C₄ アルキル基又はフェニル基を表わし、R₆ は水素原子又はC₁ ~ C₄ アルコキシ基を表わす。〕で示される化合物群から選ばれる、少なくとも一種とを含有してなるニトロ系化合物含有組成物を、混合してなる染料組成物、さらには、それらを用いることを特徴とする疎水性材料の着色方法を提供するものである。

【0011】本発明において、前記一般式 (I) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種と前記一般式 (II) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種との配合重量比率は、得られる染料組成物に対する所望の特性に応じて適宜選択することができるが、通常は純分換算で99~1重量% : 1~99重量%であり、好ましくは99~20重量% : 1~80重量%である。さらに、これら組成物に対する一般式 (III) で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種の配合重量比率は、1~50重量%である。

【0012】本発明の組成物は、所望の用途に応じ、染料を混合する際の周知の方法で前記一般式 (I)、(II)、および (III) で示される化合物の所定量を混合することによって製造することができ、単に色相の調整などの目的で前記一般式 (I)、(II) 及び (III) で示される化合物以外の染料化合物、例えば、黄色系分散染料として知られているアゾ系またはキノフタロン系などの化合物を含有することができる。また、目的、用途に応じて、分散剤、増量剤、pH調整剤、分散均染剤、ビルダー、染色助剤、溶剤、樹脂バインダーなどを含有することができる。

【0013】本発明の組成物は、染色において良好なビ

くは分岐のアルキル基、又はフェニル基で置換されていてもよいアミノ基を表わす。〕で示される化合物群から選ばれる、少なくとも一種と、下記一般式 (II)、

【0007】

〔化5〕



【0008】〔式中、R₂ は置換されていてもよいC₁ ~ C₄ アルキル基、C₁ ~ C₄ アルコキシ基又はフェニル基を表わす。〕で示される化合物群から選ばれる少なくとも一種とを混合してなる染料組成物、およびこの組成物に、下記一般式 (III)

【0009】

〔化6〕

ルドアップ性、均染性、再現性を有すると共に、高耐光な着色物が得られる組成物として有用である。本発明の組成物は、高耐光性、及び均染型分散染料、昇華転写型感熱記録用高耐光色素などとして、ポリエステル、カチオン可染型ポリエステル、ジアセテート、トリアセテート、ポリアミド、ポリカーボネートなどの疎水性材料の着色に有用である。とりわけ本発明の組成物は、疎水性繊維材料を染色または擦染する高耐光及び高均染型黄色系分散染料、および自動車内装材染色用分散染料として有用である。

【0014】本発明の組成物を分散染料として用いる場合、前記一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で示される化合物は、それぞれ製造工程から得られるウェットケーキに、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物やリグニルスルホン酸系などの分散剤の単独あるいは混合物を加えて、サンドミルなどで微粒化分散して得られるリキッド品、あるいはそれを乾燥して得られるパウダー品の状態でそれぞれ所定量を配合してもよいが、染色時、染浴中で配合してもよい。

【0015】疎水性繊維材料を染色するにあたっては、本発明の組成物を水性媒体中に分散させた染浴中に、必要に応じてpH調整、分散均染剤などを加えた後、疎水性繊維材料を浸漬して、加圧下105℃以上、好ましくは110~140℃で30~60分間染色する。この染色時間は染色の状態により短縮または延長することができる。

【0016】また、o-フェニルフェノールやメチルナフタレンなどのキャリアーの存在下で比較的低温、例えば、水の沸騰状態で染色することもできる。さらに、染料分散液を布にパディングした後、100℃以上でスチ

ーミングや乾熱処理する染色方法も可能である。

【0017】捺染の場合は、染料分散液を適当な糊剤と共に練り合わせ、これを布に捺印した後、スチーミングまたは乾熱処理を行う。また、インクジェット方式によって捺染することもできる。

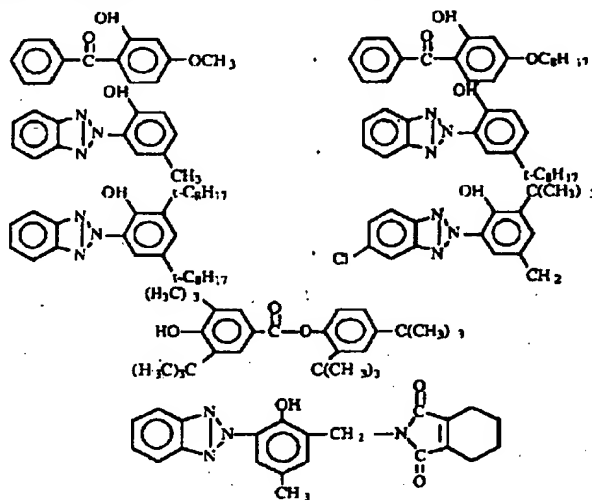
【0018】疎水性繊維材料としては、ポリエステル、カチオン可染型ポリエステル、ジアセテート、トリアセテート、ポリアミド、ポリカーボネートなどが挙げられる。また、ポリエステル繊維との混交品としては、ポリ*

*アミド、ジアセテート、カチオン可染型ポリエステル、セルロース繊維、羊毛、絹との混紡、交織品があげられる。

【0019】さらに、耐光性の優れた染色物を得るため、紫外線吸収剤として、例えば、下記に示すような公知のベンゾトリアゾール系化合物の一種以上を使用することができる。

【0020】

【化7】



【0021】このような紫外線吸収剤の使用量は特に制限されないが、好ましくは被染色物の重量に対し0.5～5%である。

【0022】本発明の組成物は、それを分散染料として用いる場合、ポリエステル極細フィラメント糸、異形断面糸、酸化チタンなどを含む艶けし加工糸などの各種加工、改質糸であっても、特定の赤色成分および青色成分との染着相容性に優れるため、優れた均染性と再現性で優れた耐光性の染色物を得ることができ、ターリング性においても優れるものである。また、特定の三原色染料のうち、赤色成分としては、C.I. Disperse Red (シー・アイ・ジスパス・レッド) 60, 75, 91, 92, 127, 132, 146, 159, 164, 189, 190, 191, 192, 207, 229, 283, 288, 302 のうち1種またはそれ以上が、青色成分としてはC.I. Disperse Blue (シー・アイ・ジスパス・ブルー) 26, 27, 52, 54, 56, 73, 77, 81, 83, 91, 95, 116, 158, 197, 214 のうち1種またはそれ以上の併用使用が好適に用いられる。

【0023】本発明の組成物は、特に疎水性繊維材料を染色または捺染する分散染料として、優れた染色性、堅牢度を有するものである。更に具体的には前記一般式

(1) で示される化合物が有する優れたカラーバリュー、温度感性などの特長を維持しつつ、配合による相乗効果によって、前記一般式(1)で示される化合物の欠点であったpH依存性を改良し、更に前記一般式(1)、(111)の特に優れた耐光堅牢度も維持できる。このように本発明の組成物は、高品質の染色物を生産性良く提供することができるものである。

【0024】

【発明の効果】本発明の組成物は、染色において良好なビルドアップ性、均染性、再現性を有すると共に、高耐光な着色物が得られる組成物として有用である。

【0025】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。なお、本文中、%は重量を表わす。

【0026】

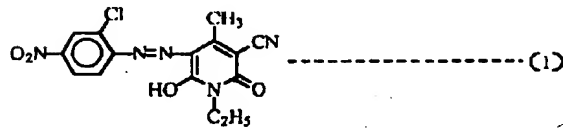
【実施例】

実施例1

下記式(1)

【0027】

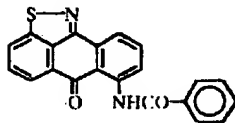
【化8】



【0028】の化合物150gと下記式(2)

【0029】

【化9】



【0030】の化合物150gを、ナフタレンスルホン酸ソーダのホルマリン縮合物300gと共に、600g水中でサンドミルにより微粒化し、次いでリグニンスルホン酸350gを加えた後、噴霧乾燥した。乾燥品として、化合物(1) 15%、(2) 15%を含み、アニオン系分散剤65%、水分5%から成る黄色分散染料組成物を得た。

【0031】実施例2

実施例1で得られた化合物5gおよびスミボンTF(住友化学社製染色助剂)を水1000mlに分散させ、酢酸と酢酸ナトリウムを添加してpH5に調整し、染浴を作成した。この染浴にテトロントロピカル(ポリエステル布東レ(株)製品)100gを浸し、60℃から1分間に1℃の割合で昇温し、130℃で60分間染色した。次いで染色物をカセイソーダ3g、ハイドロサルファイト3g、ベタイン型両性界面活性剤3gと水3000gからなる処理液で85℃で10分間還元洗浄処理を行い、水洗、乾燥したところ、均一で濃厚な黄色の染色物が再現性良く得られた。得られた染色物は良好な耐光性を示した。

【0032】実施例3

実施例1で得られた黄色分散染料組成物1.8gとスミカロンULレッドGF2.5g(住友化学工業(株)製)、スミカロンULブルーGF1.35g(住友化学工業(株)製)とスミボンTF(住友化学社製染色助剂)を染浴中に配合し、水1000mlに分散させ、酢酸と酢酸ナトリウムを添加してpH5に調整し、染浴を作成した。この染浴にテトロントロピカル(ポリエステル布東レ(株)製品)100gを浸し、実施例1と同様に染色し、得られた染色物は焦

げ茶色に均一に再現性良く染色され、さらに良好な耐光性を示した。

【0033】【染浴安定性試験】上記染料分散液に水酸化ナトリウム1.18gとリン酸二水素ナトリウム6.8gを添加してpH7に調整し、染浴を作成する。この染浴をそのまま試験用染色装置カラーベット(日本染色機械(株)社製)にて染色ポット中で攪拌しながら140℃で30分保持する。その後、90℃まで急冷し、直ちにテトロントロピカル(ポリエステル布東レ(株)製品)を巻き付けた、布染色用ホルダーを投入し、再び攪拌しながら130℃×60分保持し染色を行う。染色後、90℃以下に冷却して染浴中の被染物を取り出し、水洗、還元洗浄、水洗、乾燥して最後の染色物を得る。得られた染色物を、実施例1と同様の染色条件で染色した布を標準として、染色力、色相の目視判定を行う。

【0034】【耐光堅牢度試験】得られた染色布にウレタンフォームを裏打ちし、310nm以下の光を遮断する紫外線カットフィルターを試料表面から1cmのところに貼り付けたものをキセノンフェードメータ(ブラックパネル温度89℃)で750KJ照射し(検出波長340nm)JIS L0804-1965変退色用グレースケールで判定する。

【0035】実施例4~17

実施例1中の化合物(1)および化合物(2)の代わりに表1及び表2に示す化合物(3)~(17)を用い、表3に示す染料調合物を上記染浴安定性試験、染色物の耐光堅牢度試験を行ったところ、表3に示すように良好な結果を示した。

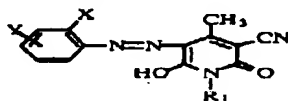
【0036】比較例1










実施例1の化合物(1)及び化合物(2)の代わりに化合物(1)単独で、表3に示す染料調合物を得て、実施例4~17と同様に染浴安定性試験、染色物の耐光堅牢度試験を行った。その結果は表3に示すように、いずれも実施例に対して劣っていた。

【0037】

【表1】

式(1)の代わりに使用される染料



化合物No.	X	Y	R ₁
(3)	H	3-OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H
(4)	H	3-OSO ₂ - 	CH ₃
(5)	NO ₂	H	C ₂ H ₅
(6)	H	4-COOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(7)	H	4-SO ₂ NHCH( )	C ₄ H ₉
(8)	H	4-CONHCH ₂ CH( )	CH ₃
(9)	H	Cl	C ₄ H ₉
(10)	H	4-COOC ₂ H ₅ - 	C ₄ H ₉
(11)	CN	4-SO ₂ NHCH(CH ₃) ₂	H
(12)	NO ₂	OCH ₃	
(13)	H	3-Cl	NH- 
(14)	NO ₂	4-Cl	C ₃ H ₇
(15)	H	4-COOC ₂ H ₄ O- 	CH ₃

【0038】

【表2】

(以下余白)

【0039】

【表3】

式(2)の代わりに使用される染料



化合物No.	R ₂
(16)	CH ₃
(17)	C ₂ H ₅

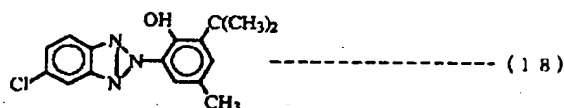
実施例	配合種	染浴安定性		耐光堅牢度
		染色力	色相	
4	(1) + (2)	100	0,0	4-5
5	(3) + (2)	100	0,0	4-5
6	(4) + (2)	100	0,0-1D	4-5
7	(5) + (2)	95	0,0-1D	4-5
8	(6) + (2)	95	0-1P, 0-1D	4-5
9	(7) + (16)	95	0-1P, 1D	4-5
10	(8) + (16)	95	0-1P, 0-1D	4-5
11	(9) + (16)	95	0,0-1D	4-5
12	(10) + (16)	95	0-1P, 0-1D	4-5
13	(11) + (16)	90	1P, 1D	4
14	(12) + (17)	90	1P, 1D	4
15	(13) + (17)	95	0-1P, 0-1D	4
16	(14) + (17)	95	1P, 0-1D	4
17	(15) + (17)	95	1P, 1D	4
比較例				
1	(1)	60	2-3P, 3D	2

【0040】実施例18

実施例1と同様に化合物(1)および(2)を含有する分散染料調合物に式(18)

*【0041】

【化10】



【0042】で示される紫外線吸収剤分散液(紫外線吸収剤:式(18)で示される化合物40%、アニオン系分散剤20%、水40%から成る混合物)を用い、実施例1と同様に染色した。この紫外線吸収剤分散液は、染浴時に2g添加した。得られた染色物は、染め斑なく均一でまた上記耐光堅牢度試験においても、更に優れた耐光※

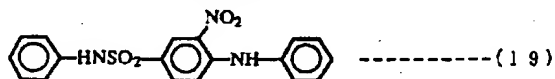
30%性を示した。

【0043】実施例19

化合物(1)100gと化合物(2)100gと式(19)

【0044】

【化11】



【0045】で示される化合物【化合物(19)】100gをナフタレンスルホン酸ソーダのホルマリン縮合物300gと共に600gの水中でサンドミルにより微粒化し、次いでリグノンスルホン酸350gを加えた後、噴霧乾燥した。乾燥品として化合物(1)10%、化合物(19)10%を含み、アニオン系分散剤165%、水分5%から成る黄色分散染料組成物を得た。本組成物5gを実施例1と同様に染色し★

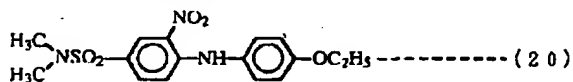
★たところ、均一で濃厚な黄色の染色物が再現性良く得られた。得られた染色物は良好な耐光性を示した。

【0046】実施例20

実施例19中の化合物(19)の代わりに式(20)

【0047】

【化12】



【0048】で示される化合物【化合物(20)】を用いて黄色分散染料組成物を得、実施例1と同様に染色し

たところ、均一で濃厚な黄色の染色物が再現性良く得られた。得られた染色物は良好な耐光性を示した。

Priority Applications (No Type Date): JP 94169759 A 19940721

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes
JP 8034933 A 7 C09B-067/22

Abstract (Basic): JP 8034933 A

A dye compsn. comprises one or more cpds. of formula (I) and (II), where X1 is H, halogen, cyano or nitro gp.; Y is H, halogen, phenyl-sulphonyloxy, amino-sulphonyloxy, opt. having 1-4 C alkyl, 1-4 C alkoxy 1-4 C alkoxy 1-4 C alkoxy carbonyl, 1-8 C alkyl-aminosulphonyl, 1-8 C alkyl amino-carbonyl, nitro, 1-4 C alkoxy- carbonyl opt. having 5 member or 6 member cycloalkyl contg. 1 oxygen atom., or phenoxy 1-4 C alkoxy carbonyl; R1 is H, 1-8 C alkyl or amino opt. having phenyl; R2 is 1-4 C alkyl, 1-4 C alkoxy or phenyl.

USE - The dye compsn. is useful for dyeing a hydrophobic material, e.g. polyester fibre or a mixed woven fabric of such fibres.

ADVANTAGE - The dye compsn. has good build-up, levelling, and reproducibility. The dyed material has good light resistance.

Dwg.0/0

Derwent Class: A60; E21; E23; F06

International Patent Class (Main): C09B-067/22

International Patent Class (Additional): D06P-003/54

?map anpryy temp s7

1 Select Statement(s), 1 Search Term(s)

Serial#TD333

?exs

Executing TD333

S8 1 AN=JP 94169759

?s s8 not s7

1 S8

1 S7

S9 0 S8 NOT S7

?s pn=(jp 6059510 or jp 94059510) or an=94jp-059510

1 PN=JP 6059510

0 PN=JP 94059510

0 AN=94JP-059510

S10 1 PN=(JP 6059510 OR JP 94059510) OR AN=94JP-059510

?t 10/7

10/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009832454 **Image available**

WPI Acc No: 1994-112310/199414

Colourant for piece dyeing-type yellow colour toner - comprises a 3-cyano-5-azo-6-hydroxy (delta-valerolactam) derivs.

Patent Assignee: MITSUI TOATSU CHEM INC (MITK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6059510	A	19940304	JP 92212618	A	19920810	199414 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92212618 A 19920810

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes
JP 6059510 A 9 G03G-009/09

Abstract (Basic): JP 6059510 A

Colourant for piece dyeing-type yellow colour toner is of formula (I) In (I) R1 is H or alkyl gp. R2 is H opt. substd. alkyl, cycloalkyl

gp. allyl gp. or opt. substd. phenyl gp. and Ar is opt. substd. phenyl gp.

The colour toner is coloured by using at least one kind of the colour of (I).

The colour toner is obtd. by colouring a toner resin by using the yellow colour of (I) and a non-ion or anion dispersing agent. The colouring density of the colour toner is 0.1-10 wt. %. The non-ion dispersing agent is polyoxyethylene alkyl ether-type, polyethylene glycol ether-type or dialkyl sulphosalicylate type agent. The anion dispersion agent is e.g. naphthalene formaline sulphonate condensation matter.

USE/ADVANTAGE - The transparent yellow image of high sharpness free from fogging can be obtd. The light proof property of the copied matter can be improved.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A89; E21; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/09

International Patent Class (Additional): C09B-029/42

?map anpryy temp s10

1 Select Statement(s), 1 Search Term(s)

Serial#TD334

?exs

Executing TD334

S11 1 AN=JP 92212618

?s s11 not s10

1 S11

1 S10

S12 0 S11 NOT S10

?s pn=de 2210168

S13 1 PN=DE 2210168

?t 13/7

13/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000977462

WPI Acc No: 1973-54735U/197338

Bromine-contg quinophthalone dyes - give fast yellow shades on polyesters

Patent Assignee: BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG (BADI)

Number of Countries: 007 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2210168	A					197338 B
BE 796205	A					197340
FR 2174888	A					197351
JP 48102130	A	19731222				197409
DD 103254	A	19740120				197413
GB 1413754	A	19751112				197546
CH 571556	A	19760115				197612

Priority Applications (No Type Date): DE 2210168 A 19720303

Abstract (Basic): DE 2210168 A

Dyes have formula: (where R1 is H, F, Cl, Me, OMe, Ph or alkylcarboxylamino; R2 is H, Cl or Me; R1 and R2 may together form a fused benzene ring; n is 0 - 2; X is OH or opt. substd. (cyclo)alkoxy or amino), and are prepd. by bromination of the corresp. cpd. where the Br atom is the 4-posn. on the quinoline gp. is replaced by H.

Derwent Class: A60; E23; F06

International Patent Class (Additional): C09B-025/00

?map anpryy temp s13

51

Int. Cl.:

C 09 b, 25/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

22 a, 25/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2210 168

Aktenzeichen: P 22 10 168.4

Anmeldetag: 3. März 1972

Offenlegungstag: 6. September 1973

Ausstellungspriorität: —

20

Unionspriorität

22

Datum: —

23

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Chinophthalon-Farbstoffe

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda- Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

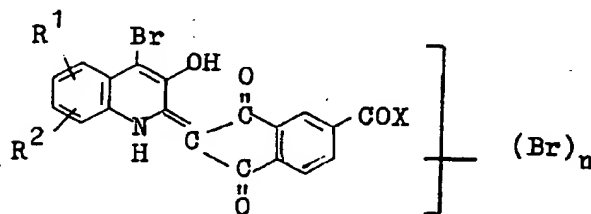
Als Erfinder benannt: Schefczik, Ernst, Dr., 6700 Ludwigshafen

DT 2210 168

Unsere Zeichen: O.Z. 29 030 Bg/Fe
 6700 Ludwigshafen, den 2.3.1972

Chinophthalon-Farbstoffe

Die Erfindung betrifft Farbstoffe der allgemeinen Formel I



in der

- R^1 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Phenyl oder Alkylcarbonylamino
 R^2 Wasserstoff, Chlor oder Methyl
 R^1 und R^2 zusammen Teil eines ankondensierten Benzringes,
 n 0 bis 2 und
 X Hydroxy oder eine gegebenenfalls substituierte Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder gegebenenfalls substituierte Aminogruppe bedeuten.

Alkylcarbonylamino-Gruppen R^1 sind beispielsweise: Acetyl-, Propionyl- oder Formylamino.

Als Reste X kommen Alkoxygruppen in Betracht, die z. B. durch Chlor, Hydroxy, Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Carbalkoxy, Carbonamid, Phenyl, Phenoxy oder Alkylmercapto substituiert sein können. Die Substituenten haben in der Regel 1 bis 8 C-Atome. Substituenten für die gegebenenfalls substituierten Aminogruppen X sind neben einem Wasserstoff beispielsweise: Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Cyanalkyl, Carbalkoxyalkyl, Carbonamidoalkyl, Pyrrolidonylalkyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Chlor, Methyl, Methoxy, Carbalkoxy oder Carbonamid substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls durch O, S oder N unterbrochenes Tetra- bis Hexamethylen.

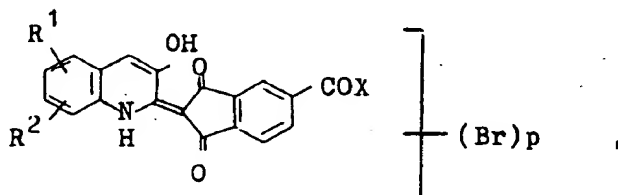
79/72

309836/1066

Die neuen Farbstoffe eignen sich insbesondere zum Färben von Textilmaterial aus synthetischen Polyestern wie Polyäthylenglykolterephthalat. Man erhält sehr farbstarke gelbe Färbungen mit guten Echtheiten, insbesondere Licht- und Thermofixierbarkeit.

Gegenüber den aus den US-Patenten 3 023 012, 3 023 013, 3 023 014 sowie aus den deutschen Offenlegungsschriften 1 963 356, 2 041 846, 2 107 504 bekannten Farbstoffen zeichnen sich die neuen Farbstoffe durch eine erhöhte Thermofixierbarkeit und Affinität zu Synthesefasern aus.

Zur Herstellung der Farbstoffe der Formel I kann man Verbindungen der Formel II



in der

p 0, 1 oder 2 bedeutet und R^1 , R^2 und X die angegebenen Bedeutungen haben, bromieren.

Die Reste X ($X \neq OH$) können dabei vor oder nach der Bromierung eingeführt werden, die Bromierung der Verbindungen mit $X = OH$ ist allerdings bevorzugt.

Verbindungen der Formel II sind beispielsweise:

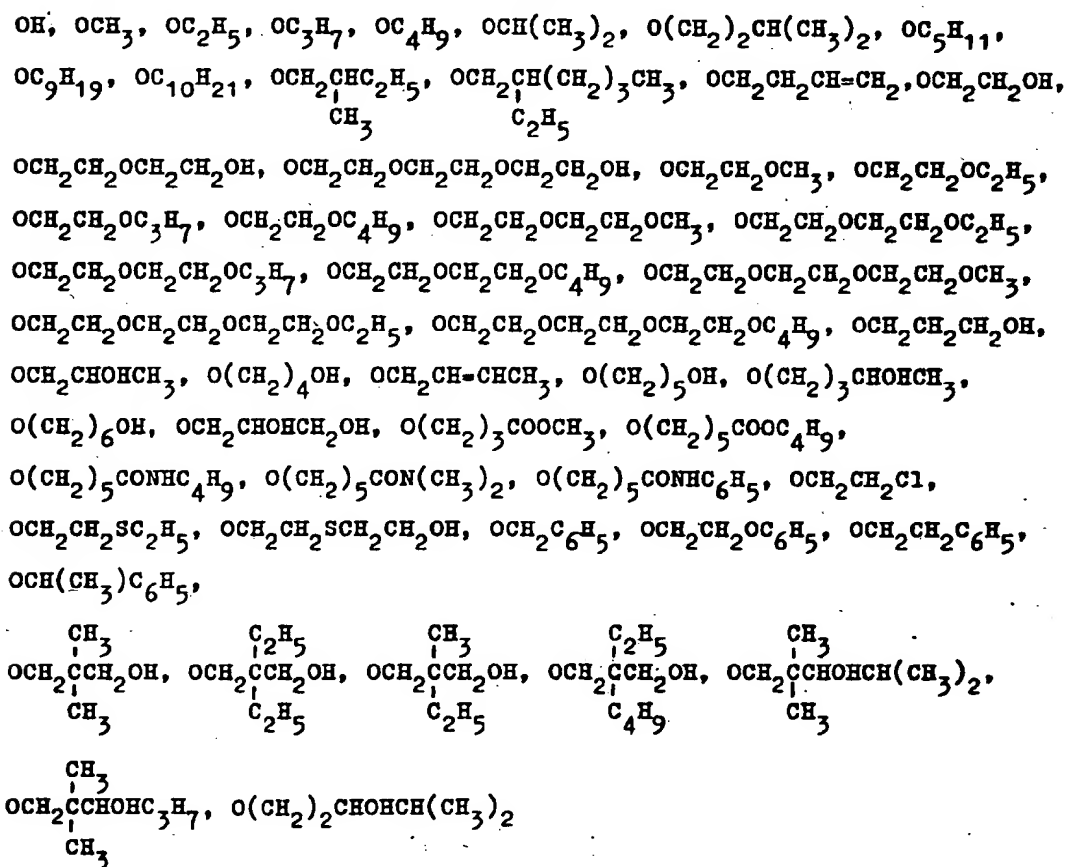
- 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 6'-Fluor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 5'-Chlor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 6'-Chlor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 7'-Chlor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 8'-Chlor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 6'-Brom-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 8'-Brom-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 6'-Methyl-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 6'-Phenyl-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
- 6'-Methoxy-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure

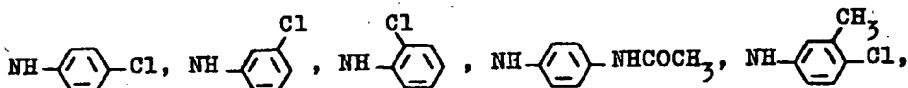
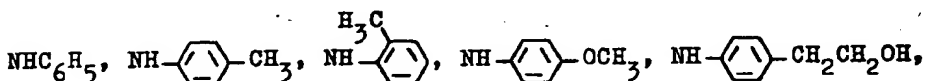
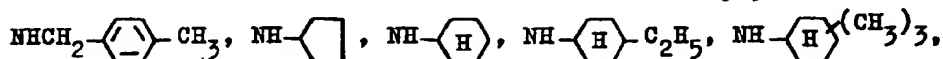
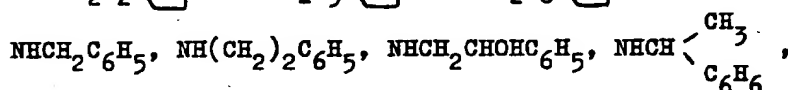
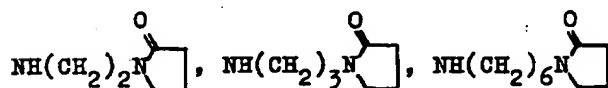
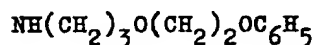
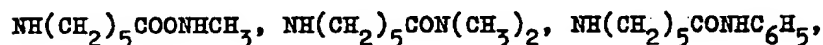
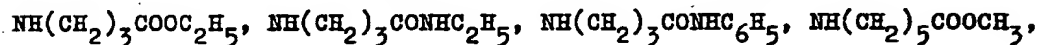
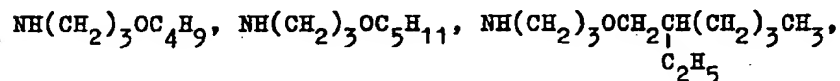
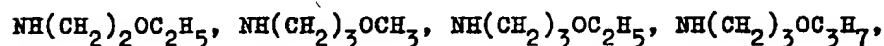
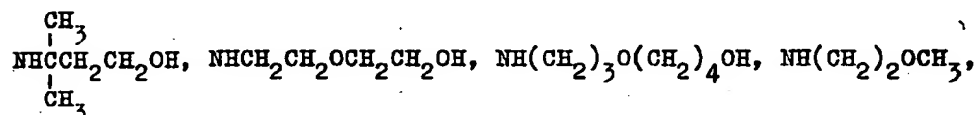
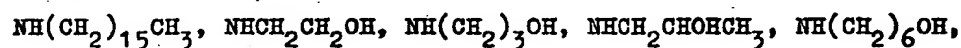
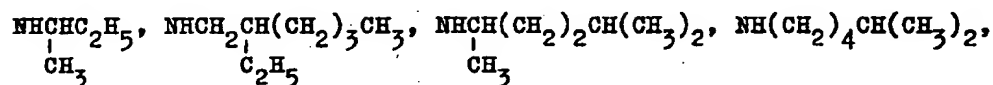
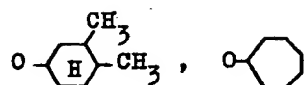
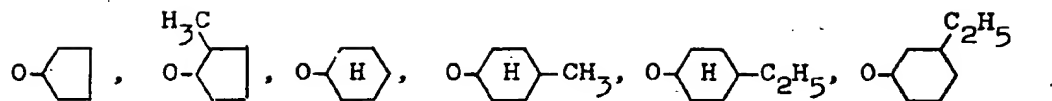
8'-Methoxy-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
6'-Acetylamino-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
8'-Methylaminocarbonylamino-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbon-
säure
6',8'-Dimethyl-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
6',8'-Dichlor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
6'-Methyl-8'-chlor-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
6'-Methyl-8'-brom-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
6'-Chlor-8'-methyl-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
5'-Methyl-8'-methoxy-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
7'-Chlor-8'-methyl-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
5',6'-Benz-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure oder
6',7'-Benz-3'-hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure
sowie davon abgeleitete Ester und Amide.

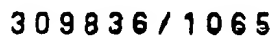
Die Bromierung der Verbindungen der Formel II kann nach mehreren Methoden erfolgen, die teilweise in der Literatur beschrieben sind. Zum Beispiel eignen sich die in der deutschen Patentschrift 1 229 663 und die in der kanadischen Patentschrift 856 819 beschriebenen Verfahren. Besonders vorteilhaft lassen sich Verbindungen der Formel II in Eisessig oder Propionsäure in Gegenwart von Basen, wie Pyridin, tertiären Aminen oder Alkaliacetaten bromieren.

Die weitere Umsetzung von Verbindungen der Formel I ($X = OH$) zu Carbon-säurederivaten ($X = OR'$ oder $N \begin{smallmatrix} R' \\ R'' \end{smallmatrix}$) kann entweder direkt aus der freien Carbonsäure, beispielsweise durch Veresterung in Gegenwart saurer Katalysatoren oder durch Umsetzung mit Isocyanaten, oder auf dem Weg über ein Säurehalogenid ($X = Cl, Br$), vorzugsweise ein Säurechlorid, erfolgen.

Als Reste X seien beispielsweise genannt:







Bevorzugte Reste X sind beispielsweise Hydroxyalkoxy, Alkylamino, Hydroxyalkylamino, Dialkylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino.

R¹ und R² sind vorzugsweise Wasserstoff, n ist bevorzugt 0 bis 1.

Einzelheiten der Herstellung sind den Beispielen zu entnehmen, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

Beispiel 1

333 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure werden bei Raumtemperatur in 3000 Teilen 96 %iger Schwefelsäure gelöst. Man erwärmt auf 35 °C und tropft unter Rühren 180 Teile Brom innerhalb von 24 Stunden zu. Man hält die Reaktionsmischung noch 48 Stunden bei 40 °C und gießt sie dann auf 10 000 Teile Eis. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit warmem Wasser schwefelsäurefrei gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Man erhält 410 Teile 3'-Hydroxy-4'-bromchinophthalon-4-carbonsäure mit einem Bromgehalt von 20,1 % (berechnet 19,4 %).

Beispiel 2

333 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure und 100 Teile wasserfreies Kaliumacetat werden in 1800 Raumteile Eisessig eingetragen und zum Sieden erhitzt. Dann läßt man unter Rühren 190 Teile Brom in 2 Stunden zutropfen und kocht noch 10 Minuten nach. Man saugt das Reaktionsgemisch bei 50 °C ab und wäscht das Produkt mit heißem Wasser nach. Nach dem Trocknen erhält man 408 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-chinophthalon-4-carbonsäure mit einem Bromgehalt von 18,7 %.

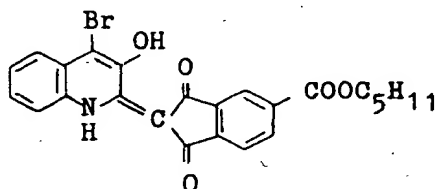
Beispiel 3

412 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-chinophthalon-4-carbonsäure werden in 1500 Raumteilen wasserfreiem Nitrobenzol suspendiert. Dazu gibt man 140 Teile Thionylchlorid und rührt 8 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Man läßt unter Rühren erkalten, fügt 1500 Raumteile Benzol zu und saugt ab. Nach dem Waschen mit Benzol und Trocknen bei 80 °C unter vermindertem Druck erhält man 376 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-chinophthalon-4-carbonsäure-

chlorid mit einem Gehalt an Brom von 18,9 % (berechnet 18,6 %) und Chlor von 7,9 % (berechnet 8,2 %).

Beispiel 4

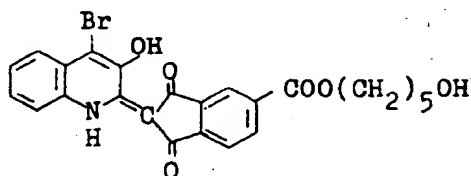
43 Teile des Säurechlorids des Beispiels 3 werden in 200 Raumteilen Amylalkohol gelöst und 2 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Aus der gelbbraunen Lösung fallen beim Erkalten Kristalle aus. Man verdünnt mit 100 Raumteilen Methanol, saugt ab und wäscht mit Methanol nach. Nach dem Trocknen erhält man 44,3 Teile des Farbstoffs der Formel



mit einem Bromgehalt von 16,0 %.

Beispiel 5

In 250 Teile entwässertes Chlorbenzol werden 43 Teile des Säurechlorids des Beispiels 3 und 20 Teile Pentandiol-(1.5) eingetragen. Man kocht 4 Stunden unter Rückflußkühlung, wobei eine klare Lösung entsteht, und läßt dann unter Rühren erkalten. Das Reaktionsgemisch erstarrt gallertartig. Es wird mit 250 Teilen Methanol verrührt und abgesaugt. Nach dem Waschen mit Methanol und Trocknen erhält man 45,1 Teile des Farbstoffs der Formel

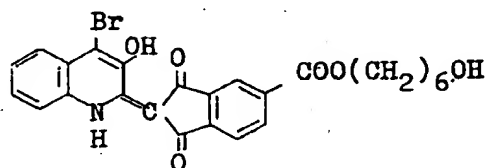


mit einem Bromgehalt von 15,4 %.

Beispiel 6

In 180 Teile geschmolzenes Hexandiol-(1.6) werden 41,2 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-chinophthal n-4-carbonsäure (Beispiele 1, 2)

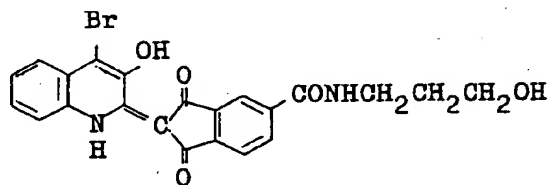
und 25 Teile p-Toluolsulfosäure eingetragen. Man rührt 10 Stunden bei 140 °C und gießt dann die Schmelze in 250 Teile Methanol. Nach dem Absaugen, Waschen mit Methanol und Trocknen erhält man 43,2 Teile des Farbstoffs der Konstitution



mit einem Bromgehalt von 15,2 %.

Beispiel 7

Ein Gemisch aus 120 Raumteilen Dimethylformamid, 43 Teilen des Säurechlorids des Beispiels 3, 8 Teilen 3-Aminopropanol-(1) und 11 Teilen Triäthylamin wird 2 Stunden bei 120 bis 130 °C gerührt. Man gießt das Reaktionsgemisch anschließend in 150 Raumteile Methanol/Wasser 1 : 1, saugt ab und wäscht mit Methanol nach. Nach dem Trocknen erhält man 42,7 Teile des Farbstoffs der Formel



mit einem Bromgehalt von 16,3 %.

Beispiel 8

180 Raumteile Methylglykol werden bei Raumtemperatur mit gasförmigem Dimethylamin gesättigt. Dann trägt man 43 Teile des Säurechlorids des Beispiels 3 ein und erhitzt unter Rühren bis zum Sieden. Man kocht 2 Stunden, wobei man weiter gasförmiges Dimethylamin einleitet. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 100 Raumteilen Äthanol und saugt ab. Man wäscht mit Äthanol nach, trocknet bei 80 °C und erhält so 41,5 Teile des Farbstoffs der Formel

Cc1ccc(NC(=O)c2ccc3c(c2)C(=O)C(=O)c4c3c[nH]c5ccccc45Br)cc1O=C1C(=O)c2cc(COR)ccc2C1=C3C(=C(C(=C3)Br)O)N4C=CC=CC=C4

Beispiel Nr.	R	% Br
10	OC_3H_7	17,4
11	$\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	14,9
12	$\text{OCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHCH}_2}\text{CH}_3$	16,7
13	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21} \text{ (iso)}$	14,6
14	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	18,1
15	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	16,5
16	$\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_3$	17,1
17	$\text{OCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	17,2
18	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	16,9
19	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	16,3
20	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	15,8
21	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_4\text{H}_9$	14,7
22	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	15,3
23	$\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	16,8
24	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	17,0
25	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	15,8
26	$\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$	16,7

Beispiel Nr.	R	% Br
27	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	15,9
28	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_2-\text{C}-\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	14,9
29	$\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	16,1
30	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	16,0
31	$\text{OCH}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	15,5
32	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	16,6
33	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	16,3
34	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	16,2
35	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$	15,7
36	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	16,1
37	$-\text{NHCH}_3$	18,2
38	$-\text{NHC}_4\text{H}_9$	16,3
39	$-\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	14,6
40	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	14,9
41	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	17,0

B ispiel Nr.	R	% Br
42	$-\text{NHCH}_2\text{CHOHCH}_3$	16,6
43	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	16,8
44	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	15,4
45	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3}$	12,9
46	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	15,1
47	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CN}$	14,7
48	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	17,0
49	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	14,9
50	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	16,5
51	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	16,2
52	$-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	15,2
53	$-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	13,3
54	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{CH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3} \end{array}$	13,6
55	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	14,7
56	$-\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	15,6
57	$-\text{NHCH}_2\text{CHOHC}_6\text{H}_5$	14,4
58	$-\text{NHCH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	15,2

Beispiel Nr.	R	% Br
59	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	14,3
60	$-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_{11}$	15,6
61	$-\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_{11}$	16,5
62	$-\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_3$	16,2
63	$-\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_9$	16,3
64	$-\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_7\text{CH}_3$	15,9
65	$-\text{N}(\text{H})\text{C}_7\text{H}_{13}$	15,5
66	$-\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$	16,4
67	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})$	14,9
68	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})$	13,1
69	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	16,0
70	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	15,3
71	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	15,2
72	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	14,9
73	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14,7

Beispiel Nr.	R	% Br
74	$\text{-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-COOC}_4\text{H}_9$	13,2
75	$\text{-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-CH}_3\text{OOC}$	14,1
76	$\text{-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-CF}_3$	13,9
77	$\text{-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-CH}_3$ Cl	14,6
78	$\text{-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-CON(CH}_3)_2$	14,1
79	$\text{-N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	15,7
80	$\text{-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	14,4
81	$\text{-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	14,2

Beispiel 82

In eine Schmelze aus 2000 Teilen Aluminiumchlorid, 250 Teilen Natriumchlorid und 50 Teilen Kaliumchlorid trägt man bei 120 °C 333 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure ein. Dann läßt man bei der gleichen Temperatur unter Rühren 420 Teile Brom dicht über der Oberfläche in die Schmelze tropfen, was 16 Stunden erfordert. Man rührt die Schmelze weitere 4 Stunden und gießt sie dann auf Eis und 200 Teile konzentrierte Salzsäure. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit 1 %iger Salzsäure ausgekocht und mit heißem Wasser neutral gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen 495 Teile einer 3'-Hydroxy-4',X-dibrom-chinophthalon-4-carbonsäure mit einem Bromgehalt von 32,3 % (berechnet 32,6 %).

Beispiel 83

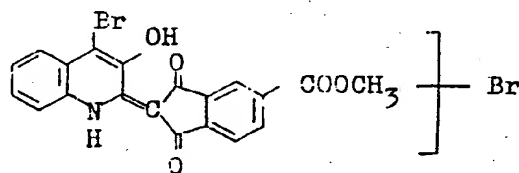
333 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure werden in 2000 Raumteilen Eisessig suspendiert. Man gibt 400 Teile wasserfreies Natriumacetat zu und erhitzt zum Sieden. Dann werden unter Rühren 500 Teile Brom in 6 Stunden zugetropft. Anschließend kocht man noch 1 Stunde unter Rückflußkühlung, verdünnt mit 2000 Raumteilen Wasser und saugt ab. Man wäscht mit Wasser neutral und trocknet bei 100 °C. Ausbeute: 458 Teile bromierte 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure, Bromgehalt 35,5 %.

Beispiel 84

458 Teile des gemäß Beispiel 83 erhaltenen Produktes werden in 1400 Raumteilen wasserfreiem Nitrobenzol suspendiert. Dazu gibt man 220 Teile Thionylchlorid und erhitzt unter Rühren 8 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Dann verdünnt man mit 1000 Raumteilen Benzol und 200 Raumteilen Cyclohexan und läßt erkalten. Nach dem Absaugen, Waschen mit Benzol und Trocknen erhält man 387 Teile eines Säurechlorids mit einem Gehalt von 30,7 % Brom und 7,9 % Chlor.

Beispiel 85

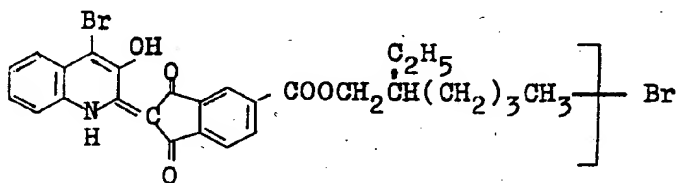
51 Teile des gemäß Beispiel 84 erhaltenen Säurechlorids werden zusammen mit 500 Raumteilen Methanol und 10 Teilen Pyridin in einem korrosionsbeständigen Edelstahlautoklaven 12 Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 48 Teile des Farbstoffs der Formel



mit einem Bromgehalt von 33,7 %.

Beispiel 86

51 Teile des Säurechlorids des Beispiels 84 und 250 Raumteile 2-Äthylhexanol werden unter Rühren 4 Stunden auf 150 bis 160 °C erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man den Kristallbrei mit dem gleichen Volumen Methanol und saugt ab. Nach dem Waschen mit Methanol und Trocknen erhält man 56 Teile des Farbstoffes der Formel

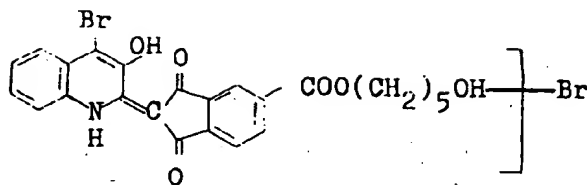


mit einem Bromgehalt von 27,9 %.

Beispiel 87

51 Teile des gemäß Beispiel 84 erhaltenen Säurechlorids und 25 Teile Pentandiol-(1,5) werden in 400 Teile entwässertes Nitrobenzol eingetragen und 2 Stunden bei 140 °C, dann weitere 2 Stunden bei 160 °C gerührt. Man arbeitet wie in Bei-

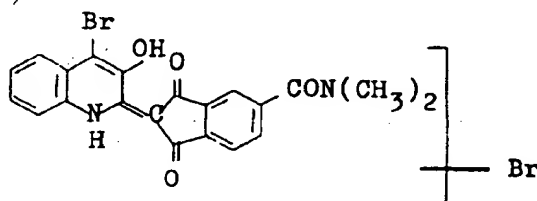
spiel 86 auf und erhält 50,8 Teile des Farbstoffs der Formel



mit einem Bromgehalt von 28,8 %.

Beispiel 88

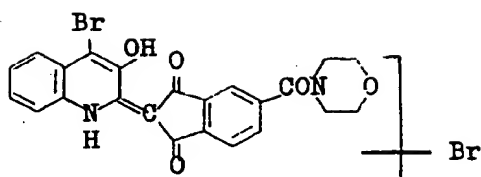
400 Raumteile Dimethylformamid werden bei Raumtemperatur mit gasförmigem Dimethylamin gesättigt. Dazu gibt man 51 Teile des Säurechlorids des Beispiels 84 und erwärmt innerhalb von 2 Stunden auf 140 °C. Man rührt dann noch unter weiterem Einleiten von gasförmigem Dimethylamin 2 Stunden bei 140 °C. Während des Erkalts verdünnt man mit 400 Raumteilen Methanol. Nach dem Absaugen, Waschen mit Methanol und Trocknen erhält man 47 Teile des Farbstoffs der Formel



mit einem Bromgehalt von 29,1 %.

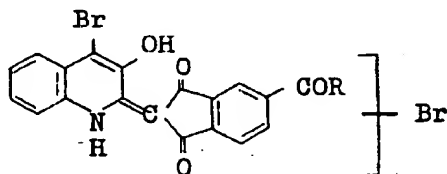
Beispiel 89

In 200 Raumteile N-Methylpyrrolidon werden 9,5 Teile Morpholin, 10,2 Teile Triäthylamin und 51 Teile des Säurechlorids des Beispiel 84 eingetragen. Man rührt 1 Stunde bei 140 °C und 1 Stunde bei 160 °C und läßt dann erkalten. Nach der Aufarbeitung wie im Beispiel 88 erhält man 50,9 Teile des Farbstoffs der Konstitution



mit einem Bromgehalt von 29,2 %.

In der folgenden Tabelle sind weitere durch R charakterisierte Farbstoffe der Formel


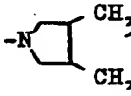
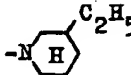


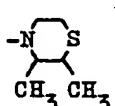
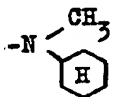


aufgeführt, die analog Beispiel 85 bis 89 hergestellt werden:

Beispiel Nr.	R	% Br
90	OC_2H_5	33,3
91	OC_4H_9	30,5
92	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHCH}_3}$	29,7
93	$\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	31,9
94	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	30,6
95	OC_9H_{19} (iso)	26,9
96	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	31,2
97	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	26,0
98	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	30,5
99	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	28,8
100	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	27,4
101	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	26,4

Beispiel Nr.	R	% Br
102	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	29,8
103	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	28,9
104	$\text{OCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{OH}$	27,7
105	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	26,3
106	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OCH}_2-\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	26,9
107	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	29,0
108	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	28,2
109	$\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	28,7
110	$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	27,8
111	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5$	27,8
112	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)_2$	28,3
113	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	29,3
114	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$	27,6
115	$-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}$	28,3
116	NHC_2H_5	31,2
117	$\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5$	27,0

Beispiel Nr.	R	% Br
118	$\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	30,1
119	$\text{NHCHCH}_2\text{CH}_3$ CH_3	30,7
120	$\text{NHCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ CH_3	27,9
121	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	30,2
122	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	28,3
123	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	29,5
124	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	27,9
125	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CN}$	28,1
126	$-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	27,5
127	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	29,0
128	$-\text{N}[(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{CH}_3]_2$	26,8
129	$-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$ C_2H_5	23,0
130	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	22,9
131	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	24,7
132	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{array}{c} \square \\ \\ \text{O} \end{array}$	27,4
133	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{COOCH}_3$	26,9

Beispiel Nr.	R	% Br.
134	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CONHC}_4\text{H}_9$	24,8
135	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	27,0
136	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_5$	25,3
137	$-\text{NHCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	28,1
138	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	27,7
139	$-\text{N}$ 	29,9
140	$-\text{N}$ 	29,1
141	$-\text{N}$ 	28,0
142	$-\text{N}$ 	29,2
143	$-\text{N}$ 	28,7
144	$-\text{N}$ 	27,4
145	$-\text{N}$ 	27,8
146	$-\text{NHC}_6\text{H}_5$	29,0
147	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	28,5
148	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CH}_3$	27,1

Beispiel Nr.	R	% Br
149	$\text{-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-Cl}$	26,7
150	$\text{-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-NHCOCH}_3$	26,0
151	$\text{-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \rangle \text{-Cl}$	26,8
152	$\text{-NH-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-CONHCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	23,3
153	$\text{-N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	27,9
154	$\text{-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	26,2
155	$\text{-N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \end{cases}$	26,5

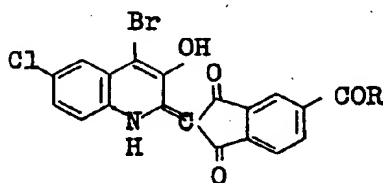
Beispiel 156

367,5 Teile 3'-Hydroxy-6'-chlor-chinophthalon-4-carbonsäure werden nach der Vorschrift des Beispiels 2 bromiert. Man erhält 443 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-6'-chlor-chinophthalon-4-carbonsäure mit einem Gehalt an Brom von 17,5 % (berechnet 17,9 %) und Chlor von 8,1 % (berechnet 7,9 %).

Beispiel 157

442 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-6'-chlor-chinophthalon-4-carbonsäure werden in 1600 Raumteilen wasserfreiem Nitrobenzol suspendiert. Nach Zugabe von 215 Teilen Phosphorpentachlorid rührt man 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad und verdünnt dann mit 1000 Teilen Benzol. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Man erhält 429 Teile 3'-Hydroxy-4'-brom-6'-chlor-chinophthalon-4-carbonsäure-chlorid mit einem Gehalt an Brom von 16,8 % (berechnet 17,2 %) und Chlor von 15,5 % (berechnet 15,3 %).

Das so erhaltene Carbonsäurechlorid wurde gemäß dem Verfahren der Beispiele 4 bis 9 in die in der folgenden Tabelle durch R gekennzeichneten Farbstoffe der Formel



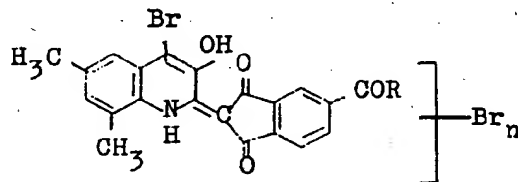
überführt.

Beispiel Nr.	R	% Br	% Cl
158	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	17,1	7,2
159	$-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ C_2H_5	14,3	6,0
160	$-\text{OCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$	14,5	6,4
161	$-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	14,8	6,5
162	$-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	14,3	6,2
163	$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	14,5	6,1
164	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	14,8	6,4
165	$-\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$	16,0	7,4
166	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_5\text{H}_{11}$	13,6	6,2
167	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_5$	12,4	5,8
168	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{array}{c} \square \\ \text{O} \end{array}$	13,6	6,0
169	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	16,4	7,3
170	$-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	14,7	6,5
171	$-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	13,8	6,0
172	$-\text{N} \begin{array}{c} \square \end{array}$	15,9	7,0

Analoge Farbstoffe können nach der Arbeitsweise der Beispiele 156 bis 172 auch aus 3'-Hydroxy-8'-chlor-, 3'-Hydroxy-6'-methyl-, 3'-Hydroxy-6'-phenyl- und 3'-Hydroxy-6'-acetylamino-chinophthalon-4-carbonsäure hergestellt werden.

Beispiel 173

361 Teile 3'-Hydroxy-6',8'-dimethyl-chinophthalon-4-carbonsäure und 135 Teile wasserfreies Natriumacetat werden in 2000 Raumteilen Eisessig zum Sieden erhitzt. Dazu tropft man innerhalb von 2 Stunden 250 Teile Brom und kocht noch 30 Minuten. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit 1000 Teilen Wasser, saugt ab und wäscht mit heißem Wasser nach. Nach dem Trocknen erhält man 478 Teile einer bromierten Carbonsäure der Konstitution (R = OH)



mit einem Gehalt von 24,9 % Brom, d. h. $n \approx 0,5$.

Beispiel 174

477 Teile des gemäß Beispiel 173 erhaltenen Produktes werden in 1800 Raumteilen wasserfreiem Dichlorbenzol suspendiert. Dazu gibt man 220 Teile Phosphorpentachlorid und rührt 6 Stunden bei 100 °C. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 1200 Raumteilen Benzol, saugt dann ab und wäscht mit Benzol nach. Man erhält nach dem Trocknen 386 Teile eines Säurechlorids der Formel gemäß Beispiel 173 (R = Cl) mit einem Gehalt an Brom von 23,1 % und an Chlor von 7,4 %.

Aus dem Säurechlorid des Beispiels 174 wurden nach dem Verfahren der Beispiele 4 bis 9 sowie 84 bis 89 die folgenden Derivate hergestellt:

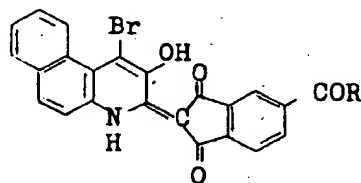
Beispiel Nr.	R	% Br
175	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	21,3
176	$\text{OCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{C}_2\text{H}_5$	21,7
177	$\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	19,6
178	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	20,8
179	$\text{OCH}_2\text{CHONCH}_3$	22,0
180	$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CHONCH}_3$	20,9
181	$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	20,1
182	$\text{OCH}_2\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OH}$	18,8
183	$\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	19,1
184	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	18,2
185	$\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	21,0
186	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_5$	17,9

Beispiel Nr.	R	% Brom
187	$\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \square \end{array}$	18,5
188	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	20,4
189	$\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	19,5
190	$\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array}$	21,7

Analoge Farbstoffe können nach den angegebenen Methoden auch aus der 3'-Hydroxy-6'-methyl-8'-chlor-chinophthalon-4-carbonsäure und aus der 3'-Hydroxy-6'-chlor-8'-methyl-chinophthalon-4-carbonsäure erhalten werden.

Beispiel 191

In 1400 Teile geschmolzenes Phthalsäureanhydrid werden 383 Teile 3'-Hydroxy-5',6'-benzchinophthalon-4-carbonsäure eingetragen. Dazu tropft man bei 180 bis 190 °C innerhalb von 6 Stunden 175 Teile Brom und rührt noch 1 Stunde bei 190 bis 200 °C nach. Anschließend wird die Schmelze mit 500 Raumteilen N-Methylpyrrolidon versetzt und dann in 4000 Teile Wasser eingetragen. Man kocht die erhaltene Suspension auf, saugt heiß ab und wäscht mit heißem Wasser. Nach dem Trocknen erhält man 448 Teile einer Verbindung der Formel (R = OH)



mit einem Bromgehalt von 16,9 %, berechnet 17,3 %.

Beispiel 192

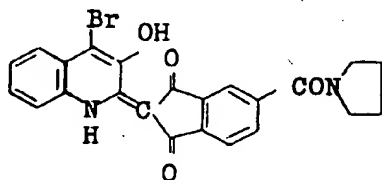
446 Teile der nach Beispiel 191 erhaltenen Carbonsäure und 210 Teile Phosphorpentachlorid werden in 1600 Raumteile wasserfreies Nitrobenzol eingetragen und 8 Stunden bei 100 bis 105 °C gerührt. Nach dem Erkalten setzt man 800 Raumteile Benzol zu, saugt ab und wäscht mit Benzol nach. Man erhält nach dem Trocknen 421 Teile des entsprechenden Säurechlorids (R = Cl) mit einem Gehalt an Brom von 16,2 % (berechnet 16,7 %) und Chlor von 7,6 % (berechnet 7,4 %).

Mit dem so erhaltenen Säurechlorid wurden die folgenden durch R charakterisierten Farbstoffe hergestellt:

Beispiel Nr.	R	% Br
193	OC_6H_{13}	14,3
194	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	12,8
195	$\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	13,5
196	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	14,2
197	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	13,9
198	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)_2$	14,1
199	$\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOC}_4\text{H}_9$	12,1
200	$\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	14,2
201	$\text{NHCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	13,6
202	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_5\text{H}_{11}$	13,2
203	$\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	13,7
204	$\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	12,6
205	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	13,1
206	$\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	13,7
207	$\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{CH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	12,3

Beispiel 208

38,6 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure-pyrrolidid werden bei Raumtemperatur in 400 Teilen 96 %iger Schwefelsäure gelöst. Dazu gibt man 25 Teile Brom und rührt 3 Tage bei Raumtemperatur. Dann gießt man auf Eis, saugt ab und wäscht mit Wasser schwefelsäurefrei. Man erhält nach dem Trocknen 47,2 Teile des Farbstoffs der Formel



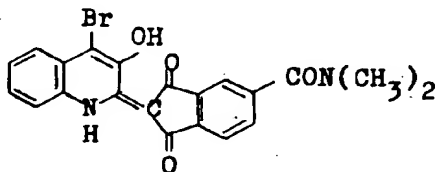
mit einem Bromgehalt von 17,9 %, berechnet 17,2 %.

Beispiel 209

43,3 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure-O-hydroxyhexylester werden in 400 Teilen Essigsäure suspendiert. Dazu gibt man 25 Teile wasserfreies Natriumacetat und erhitzt zum Sieden. Anschließend tropft man innerhalb von 2 Stunden ein Gemisch aus 36 Teilen Brom und 50 Teilen Essigsäure zu, saugt dann heiß ab und wäscht mit Wasser nach. Nach dem Trocknen erhält man 63 Teile Farbstoff mit einem Bromgehalt von 23,5 %.

Beispiel 210

36 Teile 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäure-dimethylamid werden in 150 Raumteilen Nitrobenzol bei 180 °C gerührt. Dazu tropft man im Laufe von 2 Stunden ein Gemisch aus 21 Teilen Brom und 10 Teilen Nitrobenzol. Während des Zutropfens beginnt das Reaktionsprodukt auszukristallisieren. Man rührt noch 1 Stunde bei 180 °C nach und verdünnt dann mit 100 Raumteilen Äthanol. Nach dem Absaugen, Waschen mit Äthanol und Trocknen erhält man 41,2 Teile des Farbstoffs der Formel



2210168

-33-

O.Z. 29 030

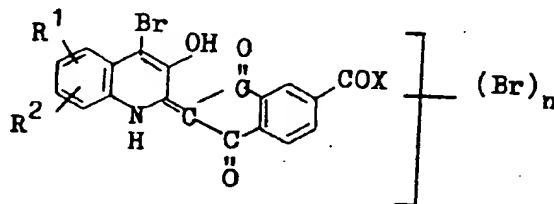
mit einem Bromgehalt von 19,9 % (berechn t 18,2 %).

Nach den in den Beispielen 208 bis 210 beschriebenen Methoden können auch alle weiteren 3'-Hydroxy-chinophthalon-4-carbonsäureester bzw. -amide, z. B. die in den deutschen Offenlegungsschriften 1 963 356, 2 041 846 oder 2 107 504 beschriebenen, bromiert werden.

-34-

309836/1065

1. Chinophthalonfarbstoffe der Formel



in der

R¹ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Phenyl oder Alkylcarbonylamino

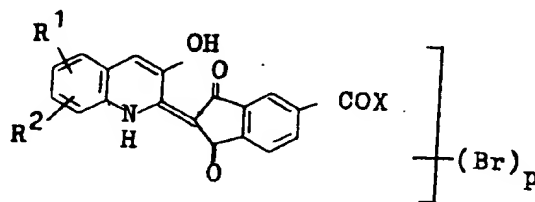
R² Wasserstoff, Chlor oder Methyl

R¹ und R² zusammen Teil eines ankondensierten Benzringes, n 0 bis 2 und

X Hydroxy oder eine gegebenenfalls substituierte Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder gegebenenfalls substituierte Amino-Gruppe bedeuten.

2. Die Verwendung der Farbstoffe gemäß Anspruch 1 zum Färben von Polyestern.

3. Ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel



in der

p 0, 1 oder 2 bedeutet und R¹, R² und X die angegebenen Bedeutungen haben, bromiert.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG.

309836/1065